

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Químicas**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio comparativo de las propiedades analítico-físico-químicas del nuevo reactivo cromogénico y metalocrómico "paladiazó" y de su isómero estructural "arsenazo III"**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Juan Antonio Pérez-Bustamante de Monasterio**

DIRECTOR:

**Fernando Burriel Martí**

**Madrid, 2015**

PER

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**Facultad de Ciencias - Sección de Químicas**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350609

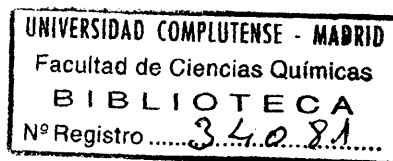
**ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES ANALITICO-  
FISICO-QUIMICAS DEL NUEVO REACTIVO CROMOGENICO Y  
METALOCROMICO "PALADIAZO" Y DE SU ISÓMERO  
ESTRUCTURAL "ARSENAZO III"**

**T E S I S**

Para aspirar al grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

presentada por

**JUAN ANTONIO PEREZ-BUSTAMANTE**



**Departamento de Química Analítica  
del C. S. I. C.  
Madrid, mayo de 1967**

Al mejor de mis colaboradores,

a MI ESPOSA

# I N D I C E

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION .....	1
II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS .....	15
1. SECCION PRIMERA: SINTESIS, ANALISIS Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS BISDIAZOARSENAZOS PREPARADOS .....	16
1.1 Medios experimentales utilizados .....	17
1.1.1 Material especial de laboratorio .....	17
1.1.2 Reactivos .....	17
1.1.3 Instrumentos empleados .....	19
1.2 Estudio preliminar de los productos de partida empleados para la síntesis de los arsenazos .....	19
1.3 Síntesis de los ácidos 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfon-2,7-bis $\left[ \begin{smallmatrix} \text{ } \end{smallmatrix} \right]$ (diazó-4)-fenilarsónico y 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfon-2,7-bis $\left[ \begin{smallmatrix} \text{ } \end{smallmatrix} \right]$ (diazó-2)-fenilarsónico .....	28
1.3.1 Copulación .....	29
1.3.2 Ensayos previos realizados con los sólidos retenidos y con los líquidos de filtrado y lavado .....	32
1.3.3 Purificación de los productos obtenidos .	33
1.3.4 Obtención de la forma ácido libre del colorante por cambio iónico .....	35
1.3.5 Resumen de las observaciones experimentales realizadas en las síntesis de los bisdiaz arsenazos y establecimiento de las condiciones óptimas para su obtención ...	38
1.4 Estudio general de las propiedades de los bisdiaz arsenazos preparados y criterios de pureza de los mismos .....	42
1.4.1 Determinación del arsénico elemental ....	44
1. Detalles experimentales del método seguido .....	45
1.4.2 Determinación de nitrógeno elemental ....	48
1. Detalles experimentales del método utilizado .....	49



	<u>Página</u>
2. Observaciones realizadas en la puesta a punto y aplicación del método ....	53
1.4.3 Otros análisis .....	55
1.4.4 Puntos de fusión .....	57
1.4.5 Valoración alcalimétrica por potenciometría de los bisdiazarsenazos .....	57
1.4.6 Determinación por cambio iónico del número de grupos ionizados en solución acuosa	61
1.4.7 Estudio espectrofotométrico en las zonas visible y ultravioleta del espectro ....	65
1.4.8 Espectros infrarrojo del "p-arsenazo III" y del "arsenazo III" .....	74
1.4.9 Ensayos de degradación térmica "provocada" en los bisdiazarsenazos más puros sintetizados .....	77
1.4.10 Elución diferencial de colorantes fijados sobre resina aniónica .....	83
1.4.11 Estudio cromatográfico de la pureza de los reactivos .....	88
1.4.12 Protonización visible de los bisdiazarsenazos .....	95
1.5 Fenómenos de isomerización y excitación del "palladiaz" y "arsenazo III" en solución acuosa ..	97
1.5.1 Fenómenos fototrópicos .....	104
1.5.2 Fenómenos termotrópicos a baja temperatura .....	106
1.5.3 Fenómenos termotrópicos a temperatura elevada .....	111
1.5.4 Cinéticas características de los efectos termotrópicos-fototrópicos .....	113
1.5.5 Obtención de soluciones "azules" de "arsenazo III" por simple dilución de soluciones acuosas más concentradas .....	124
1.5.6 Reaccionabilidad química de las soluciones "azules" de "arsenazo III" .....	127
1.6 Estudio de la reaccionabilidad de los bisdiazarsenazos preparados frente a diversos cationes .	129

2. SECCION SEGUNDA: ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS PROTOLITICOS Y DE LA PROTONIZACION DEL NUEVO REACTIVO CROMOGENICO Y METALOCROMICO "PALADIAZO" .....	137
2.1 Planteamiento general del problema .....	138
2.2 Puntos isosbéticos del "paladiazó" en función del pH del medio .....	143
2.3 Determinación de las constantes protolíticas de inestabilidad ( $K_6-K_1$ ) del "paladiazó" en el intervalo $1,0 \pm pH \pm 14$ (medio acuoso) .....	150
2.4 Determinación de $K_1$ en medio hidróxido sódico concentrado .....	160
2.5 Determinación de $K_7-K_{10}$ en medio ácido perclórico concentrado .....	166
2.5.1 Fenómenos coloidales y cinéticos. Anfoterismo y punto isoeléctrico del "paladiazó" .....	168
2.5.2 Características espectrofotométricas de la función $\bar{E} = f(H_o, c_r, \lambda)$ en el sistema "paladiazó"- $ClO_4H-H_2O$ . Puntos isosbéticos, efectos cinéticos, fenómenos de decoloración e influencia de la concentración total del reactivo .....	176
2.5.3 Estudio de la fijación del "paladiazó" sobre resinas de cambio iónico en medio $ClO_4H$ .....	192
2.5.4 Estudio de la fijación del "paladiazó" sobre gel de sílice en medio ácido perclórico .....	196
1. Características más notables de la fijación .....	198
2. Estudio comparativo de las propiedades de las soluciones de "paladiazó" de fijación y efluentes. Variación de la magnitud de la fijación sobre gel de sílice en función de la acidez del medio .....	216
3. Verificación de la reversibilidad de equilibrios en el sistema investigado. ....	224
4. Experimentos de dilución de soluciones de "paladiazó" de fijación y efluentes ( $SiO_2$ ) con $H_2O$ y $ClO_4H$ . Estudio espectrofotométrico de las características cinéticas y de reversibilidad de equilibrios en ambos sistemas .....	228

5.	Estudio de los procesos cinéticos lentos en soluciones de "paladiazó" de baja acidez. Inercia cinética de las interconversiones azoicas-quinonhidrazónicas de la molécula del reactivo ...	237
2.5.5	Reacciones secundarias del "paladiazó" en medio perclórico. Interpretación de los fenómenos de decoloración del reactivo con el tiempo .....	238
2.5.6	Métodos utilizados para el cálculo de $K_7 - K_{10}$ .....	247
III.	CONCLUSIONES .....	267
IV.	BRIEF ENGLISH SUMMARY .....	279
V.	BIBLIOGRAFIA .....	291
VI.	ERRATA .....	300

I.    I N T R O D U C C I O N  
=====

La espectrofotometría en la región visible del espectro cobra de día en día una importancia y difusión crecientes debido a la posibilidad de llevar a cabo la determinación analítica de pequeñas cantidades de un gran número de elementos de manera rápida y precisa.

Del auge alcanzado por esta técnica experimental en los momentos actuales, prescindiendo de su utilización directa en la química analítica aplicada, dará una idea bien precisa la consideración de que después de los métodos potenciométricos constituye el método más utilizado para la determinación de las constantes de formación e inestabilidad de los cationes metálicos con ligandos orgánicos o inorgánicos, siempre y cuando las reacciones pertinentes impliquen la aparición o variación de coloraciones susceptibles de ser medidas.

Las reacciones coloreadas de las que se saca partido analítico, en general, pueden clasificarse básicamente dentro de dos categorías claramente diferenciadas. Reacciones basadas en la formación de un grupo o grupos cromofóricos entre un catión y un ligando, pudiendo ser ambos incolores por separado, y reacciones basadas en la exaltación o contraste de color que se produce al reaccionar un catión con un anión ligando coloreado, perteneciente en general a una familia cualquiera de las sustancias que en química orgánica se denominan con el nombre genérico de "colorante".

La sensibilidad de las reacciones coloreadas del segundo tipo acostumbra a ser muy superior al primero y puede asegurarse que la tendencia actual de la investigación en el campo de la espectrofotometría se concentra preferentemente alrededor del tipo últimamente citado.

En la presente contribución solamente se considerará el caso de las reacciones con ligandos coloreados, referido especialmente a los diazo-

derivados del ácido cromotrópico.

La marcha triunfal en la adopción y generalización de este tipo de reactivos metalocrómicos puede asegurarse que comienza en el año 1941, cuando Kuznetsov (1) sintetiza el "arsenazo I". En los años que siguen se trabaja activamente sobre el mismo tipo de agrupación molecular, que implica básicamente la copulación de la sal de diazonio del ácido o-arsanílico con el ácido cromotrópico y se sintetiza un gran número de colorantes, que difieren en el tipo de sustituyentes que se introducen en las posiciones o- y p- con respecto al grupo diazo. Así van surgiendo una serie de reactivos, hoy en día ya bien estudiados, entre los que se cuentan la torona I, el arsenazo II y la torona II, por no citar sino los más importantes (fig. 1).

Todos estos reactivos, fuertemente coloreados de por sí por poseer grupos diazo cromóforos, dan lugar a reacciones muy sensibles con un gran número de elementos.

La bibliografía existente sobre los distintos aspectos de todos estos reactivos es abundantísima y en este lugar no se entrará en más detalles sobre el particular, por no constituir objeto directo en esta memoria.

En un principio la investigación persiguió como fin preferente el hallar nuevos colorantes metalocrómicos de gran sensibilidad. Sin embargo, de unos años a esta parte la investigación se centra en la síntesis y estudio de nuevos reactivos cuya característica principal, presupuesta una gran sensibilidad, sea su selectividad o especificidad para reaccionar con determinados cationes.

En el año 1959 informa Savvin (2) sobre la síntesis de un nuevo bisdiazoderivado del ácido cromotrópico, que denomina arsenazo III, que posee características analíticas muy superiores a todos los arsenazos conocidos hasta entonces. Este reactivo constituye un derivado de la agrupación molecular general reproducida en primer término en la fig. 2, cuyas características generales se revisarán brevemente antes de entrar en

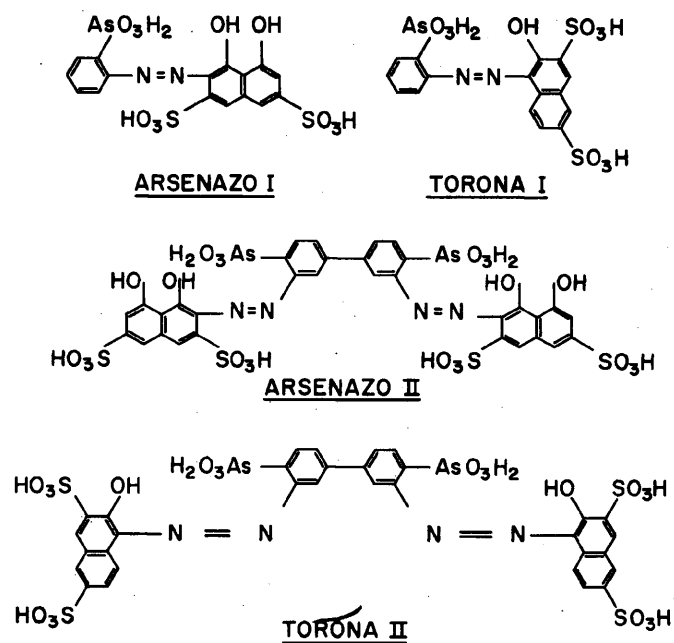


FIG.1.—REPRESENTANTES MAS GENUINOS DE LOS PRIMEROS TIPOS DE ARSENAZOS SINTETIZADOS.

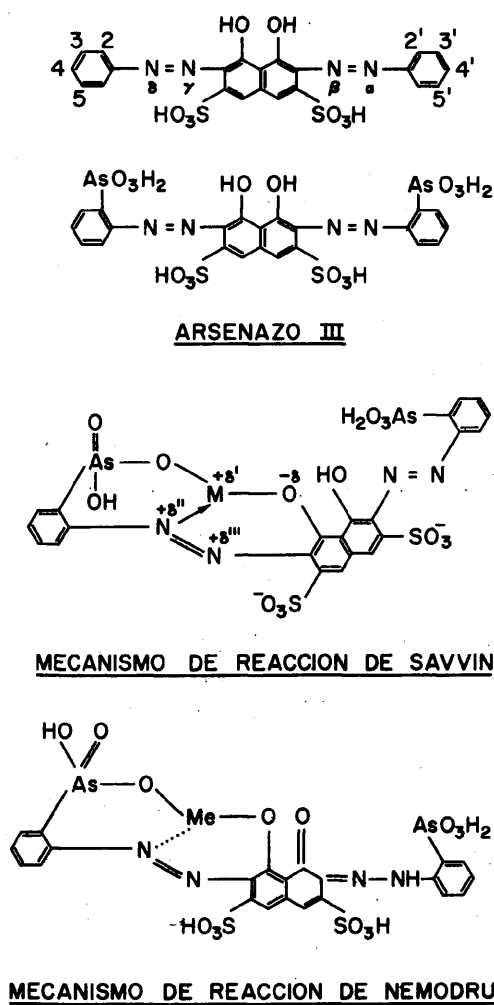


FIG.2.—ESTRUCTURA MOLECULAR Y MECANISMO DE REACCION DEL ARSENAZO III.

más detalles sobre las peculiaridades del arsenazo III.

Esta agrupación es extraordinariamente interesante desde el punto de vista analítico y su gran valor potencial se deriva básicamente de los siguientes hechos: presencia de dos grupos diazo con grandes posibilidades coordinantes por sus pares electrónicos libres; presencia de dos grupos fenólicos salificantes-quelatantes muy activados por los grupos diazo en posiciones o- con respecto a los mismos; grandes posibilidades de sustitución en las posiciones o-, o'- y p-, p'- de los dos anillos bencénicos y finalmente, el propio carácter simétrico de la molécula.

En la actualidad se cifra en más de un centenar el número de colorantes sintetizados derivados de esta estructura, lo que ha permitido comprender los principios del mecanismo de reacción de tal agrupación, posibilitando la generalización cualitativa "a priori" de los órdenes de selectividad del reactivo frente a determinados cationes, en función del tipo y posición de los diversos grupos sustituyentes y del carácter ácido o alcalino del medio en cuyo seno tiene lugar la reacción de complejación.

Para dar una idea del esfuerzo de investigación concentrado en la síntesis de estos colorantes, realizada por diversos autores (3-9), bastará con indicar que se ha ensayado la introducción de un mismo radical o de diferentes combinaciones de grupos ácidos en las distintas posiciones de sustitución, jugando con las posibilidades de combinación que representa la duplicidad o variedad de funciones en una, dos o más de las distintas posiciones o-, o'-, m-, m'-, p- y p'-, con respecto a los dos grupos diazo.

Como sustituyentes se ha ensayado la introducción de los siguientes grupos: -OH, -AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SbO(OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>, -B(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -H, y

$$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$



Resumiendo el cúmulo de observaciones verificadas pueden realizarse las siguientes generalizaciones:

a) Algunos elementos (Al, Ti) reaccionan por formar quelatos con los grupos -OH del ácido cromotrópico, cuya estructura fundamental se conserva íntegramente en este tipo de colorantes.

b) Los reactivos que no poseen restos ácidos sustituyentes en posición o- u o'- con respecto a los grupos diazo no forman complejos estables con los elementos, siendo los mismos por esta razón poco apropiados para su empleo con fines analíticos.

c) La introducción de restos ácidos en posiciones o-, o'- se traduce en un gran efecto estabilizador de los complejos originados, como consecuencia de la formación de sales y estructuras cíclicas por tales grupos.

d) Para cada tipo de sustituyente los complejos más típicos (mayor estabilidad y selectividad) los dan aquellos cationes que forman las sales más insolubles con el resto ácido sustituyente. De este punto se desprende una interesante relación entre la estabilidad de los complejos y la insolubilidad de las sales.

e) Es evidente que los reactivos de este tipo que presentan grupos sustituyentes diferentes en posiciones o-, o'-, pueden exhibir un doble carácter formador de complejos característicos, debido a las diferentes propiedades complejantes de cada mitad de la molécula simétrica.

f) También la naturaleza de los sustituyentes en posiciones p-, p'-, desempeña un determinado papel auxocrómico por lo que atañe a las propiedades complejantes del reactivo.

g) La naturaleza del catión reaccionante desempeña un papel decisivo sobre el tipo de complejo resultante y sobre su estabilidad, que están directamente relacionados con su carga y radio iónico (efecto polarizante).

h) Una interesante propiedad del tipo de complejos que se forman

entre los cationes metálicos y los arsenazos de este tipo radica en la fácil extractabilidad de los mismos con sales de difenilguanidina en medio alcohólico inmiscible con el agua, permitiendo este hecho incrementar adicionalmente en muchos casos la selectividad de una determinada reacción.

Pese a todas estas amplias generalizaciones todavía resulta imposible llevar a cabo la síntesis apriorística de un determinado reactivo, que resulte el más idóneo para un fin preestablecido, particularmente por lo que a su selectividad se refiere, no restando otro camino para dilucidar los últimos pormenores de la cuestión que el recurso a la vía experimental.

Del interés permanente suscitado por estas cuestiones dan idea, entre otros, los trabajos realizados recientemente por Budesínský y cols. (7) y por Majumdar y Chatterjee (10, 11) en relación con la síntesis y estudio de las propiedades de diversos bifenilarsenazos y piridinazoderivados del ácido cromotrópico, respectivamente. Una excelente revisión sobre los diversos tipos de azocolorantes de interés analítico ha sido publicada recientemente por Navratil (12).

Volviendo ahora al arsenazo III, que constituye un derivado de la estructura general hasta aquí considerada, que posee dos grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en posiciones o-, o'- con respecto a los dos grupos diazo (fig. 2), convendrá anticipar que sus singulares ventajas frente a la totalidad de los arsenazos de uso común (fig. 1) se resumen en los siguientes puntos: formación de complejos mucho más estables; reaccionabilidad muy marcada incluso en medios ácidos tan fuertes como los constituidos por  $\text{ClH}$  ó  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrados, lo que reduce, por un lado, las clásicas interferencias debidas a los aniones (sulfatos, fosfatos, etc.) presentes comúnmente, aumentando, por otra parte, las posibilidades de determinación de iones fuertemente ácidos (muy hidrolizables) y eliminando, finalmente, en muchos casos la necesidad del empleo de tampones, cuyos aniones presentan con frecuencia propiedades complejantes interferentes no de-

seables; excelente contraste de color (desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción de hasta 150 mμ) entre la forma reactivo puro y el complejo originado, lo que redunda, en general, en beneficio del método espectrofotométrico, ya que la absorción propia del reactivo en exceso es prácticamente despreciable a la longitud de onda de medida del complejo.

El reactivo muestra color azul en medio alcalino, rojo-grosella en medio neutro o moderadamente ácido y verde-esmeralda en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado. La explicación de estos fenómenos ha sido ampliamente tratada por Kuznetsov (13-15).

La molécula del reactivo no es coplanar debido a los impedimentos estéricos ocasionados por la presencia de los grupos arsónicos en posición o-, o'-. Sin embargo, al originarse los complejos metálicos puede conseguirse el restablecimiento parcial de la coplanaridad de la molécula, lo que constituye un factor adicional responsable del importante contraste de color de la reacción.

El arsenazo III reacciona con un gran número de elementos, aunque este número es más reducido que en el caso del arsenazo I. Sin embargo, dentro del cuadro general de la formación de complejos, interesan especialmente los complejos característicos formados por los iones  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ , cationes de las tierras raras y  $\text{Sc}^{3+}$ . Esta selectividad se deriva de la presencia de grupos arsónicos en posiciones o-, o'-, cuyo ácido forma con estos elementos los arseniatos más insolubles.

Con objeto de ilustrar las propiedades excepcionales del arsenazo III como reactivo metalocrómico, diversos autores han propuesto una serie de teorías diferentes, en general contradictorias en algún aspecto fundamental, cuyos postulados básicos pasaremos a revisar brevemente.

Savvin (3, 16, 19) sostiene que solo es activa una de las dos mitades de la molécula simétrica, cerrándose dos ciclos hexagonales de características casi aromáticas entre el catión metálico, el grupo diazo,

el grupo fenólico y el radical arsónico en posición o- según el esquema general representado en la fig. 2.

El citado autor presupone que al producirse la complejación de la primera agrupación reactiva, la segunda mitad de la molécula pierde su reaccionabilidad como consecuencia de la inducción de una cierta carga positiva sobre el segundo grupo diazo, lo que se traduce en una perturbación de los electrones planetarios del mismo inhibiendo su potencial reaccionabilidad. El importante contraste de color que se produce al complejarse el arsenazo III con un catión lo atribuye Savvin a la exaltación del carácter cromofórico del grupo diazo complejado, al recibir la aportación de una cierta carga positiva. Como causa adicional responsable del contraste de color, considera Savvin la formación de un enlace de carácter electrostático entre el catión y el oxígeno fenólico, que Kuznetsov denomina ionización intramolecular (13-15).

En contra de la teoría de la ionización intramolecular de Kuznetsov se manifiesta, en general, Nemodruk (20), que atribuye los contrastes de color que se observan entre los colorantes orgánicos y los complejos o sales cíclicas que los mismos forman con cationes, como debidos a la polarización de los enlaces formados entre las especies reaccionantes.

Por lo que se refiere al mecanismo de reacción del arsenazo III, Nemodruk (21) comparte la opinión de Savvin, en cuanto a la desactivación de la segunda mitad de la molécula se refiere, como consecuencia de la reacción de la primera agrupación funcional activa con el catión metálico. Sin embargo, el mecanismo de reacción que este autor propone difiere ligeramente del primero y sus conclusiones generales con respecto a la distinta reaccionabilidad de los cationes con el reactivo, en función de las características de acidez del medio, son mucho más concretas. Nemodruk explica la reacción "característica" (máximo contraste de color de rojo-grosella a verde-esmeralda entre el espectro del reactivo puro y el del complejo originado) como debida a la transformación de la forma azoi-

ca del reactivo en la forma quinonhidrazónica, según puede apreciarse en la fig. 2.

Esta reacción característica (color verde-esmeralda) solamente la dan los cationes de gran poder polarizante, cuya relación número atómico/radio iónico es superior a 39 ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ), mostrándose en todos sus aspectos muy semejante a la reacción de protonización total del grupo diazo, que se produce cuando el reactivo puro se halla en un medio ácido muy concentrado. Así pues, el autor llega a la importante conclusión de que la protonización del reactivo puro en medio ácido concentrado y la formación de complejos "característicos" entre el reactivo y los cationes de gran poder polarizante -procesos que dan lugar al mismo contraste de color- se debe a una sola y única causa derivada del desplazamiento del equilibrio de prototropía entre las formas azoica y quinonhidrazónica del reactivo.

En cuanto a los demás complejos "no característicos" formados por otros cationes con el arsenazo III (colores azulados o azul-violeta), el autor concluye que son producidos por todos aquellos cationes cuyo poder polarizante es insuficiente (relación  $Z/r \neq 39$ ) para transformar el reactivo en la forma quinonhidrazónica. En este caso, los colores resultantes son análogos a los propios del reactivo en medio alcalino, es decir, producidos por la sustitución del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo fenólico por el metal en cuestión. El mecanismo de reacción sugerido por Nemodruk para el arsenazo III es sustancialmente idéntico al propuesto por Nazarenko y Biryuk (22) para el arsenazo I, también basado en la transición mesomérica entre las formas azoica y quinonhidrazónica del reactivo en función de las características de acidez del medio.

Sin embargo, de un tiempo a esta parte va ganando amplio terreno la opinión de que tal pretendida desactivación de la segunda mitad simétrica de la molécula del reactivo no se ajusta enteramente a la realidad de los hechos que se producen.

Ya en 1961 Babko (23) se pronuncia en favor de la posibilidad de reacción simultánea de ambas agrupaciones funcionales, que considera "independientes", aún cuando no aduzca ninguna prueba experimental que confirme tal punto de vista.

El punto muerto en que se hallaba esta cuestión parece haber sido superado con muchas probabilidades de veracidad, por lo que concierne a la tesis de reacción simultánea e independiente de ambas agrupaciones, como resultado de amplios y minuciosos trabajos llevados a cabo por Buděšínský (24-26) aplicando diversos métodos químico-matemáticos. Por otra parte, el estudio de la influencia del segundo grupo arsónico en posición o'- realizado por el mismo autor (27) sobre la formación de complejos por el arsenazo III, parece indicar el fin de la prevalencia de ciertos aspectos fundamentales de los puntos de vista clásicos de Savvin y Nemodruk.

Buděšínský ha llegado a la conclusión de que el arsenazo III forma complejos de los tipos  $M_2L$ ,  $ML$  y  $ML_2$  con diversos cationes, pudiendo ser además, tales complejos polinucleares.

El interés apasionante suscitado por el esclarecimiento del aún hoy confuso y problemático mecanismo de reacción del arsenazo III corre paralelo con la amplia difusión que el mismo ha alcanzado en su aplicación al análisis espectrofotométrico de trazas de diversos elementos, sin que tal tendencia acuse signo aparente de ceder.

La bibliografía existente sobre el particular es tan abundante que su inclusión exhaustiva en estas líneas estaría fuera de lugar. Únicamente diremos que Savvin (28) ha publicado recientemente una monografía dedicada al empleo del arsenazo III para la determinación de los cationes de las tierras raras y de los elementos actínidos, mientras que nosotros (29) hemos llevado a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva del empleo analítico del arsenazo III hasta principios del año 1966. Desde entonces han aparecido algunos trabajos adicionales sobre el par-

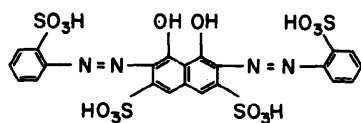
ticular, siendo especialmente interesante el publicado por Nemodruk y Kochetkova (30), dedicado al estudio comparativo de las reacciones del  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  y  $\text{PuO}_2^{2+}$  con el arsenazo III.

En línea con los aspectos generales hasta aquí tratados, hemos considerado conveniente proceder a la reproducción de las estructuras de algunos de los arsenazos derivados del "arsenazo III", sintetizados más recientemente, cuyos grupos sustituyentes les confieren especiales características de selectividad analítica (fig. 3). Así, el sulfonazo III resulta especialmente indicado para la determinación de bario y sulfatos (53), el dicarboxiarsenazo III para el itrio y los lantánidos (9), el clorosulfofenol S para el niobio (92), el aminometilazo III para el cobre (93), el clorosulfonazo III para los elementos actínidos y alcalinotérreos (104) y el paladiazó para el paladio divalente (66).

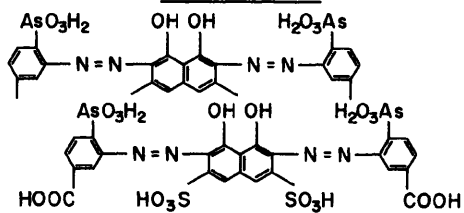
Por todo lo que hasta aquí va expuesto y siguiendo una de las tendencias actuales más en boga, ha parecido constituir un cometido interesante enfocar esta Tesis Doctoral hacia la obtención y estudio de las propiedades de un nuevo derivado del arsenazo III, que a diferencia de éste no mostrase sustituyente alguno en las posiciones o- y o'-, exhibiendo, en cambio, como sustituyentes dos grupos arsónicos en posiciones p-, p'-.

Anticipándonos a la exposición del trabajo experimental realizado sobre tal isómero estructural del arsenazo III, según se refiere en la presente Memoria, diremos que tal reactivo se ha mostrado especialmente selectivo para el paladio (66), razón por la que nos ha parecido oportuno denominarle bajo el nombre trivial simplificador de "PALADIAZO". (fig. 3).

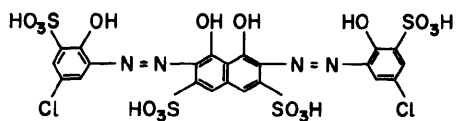
No obstante, con el fin de no perturbar la línea expositiva de esta Memoria, en la primera parte de la misma nos mantendremos fieles a la denominación arbitraria y sinónima de "p-arsenazo III" originalmente adoptada, a título provisional, hasta que se esclarecieron suficiente-



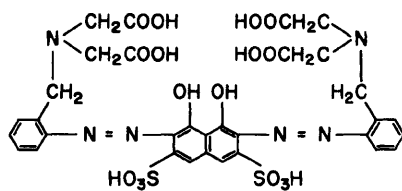
SULFONAZO III



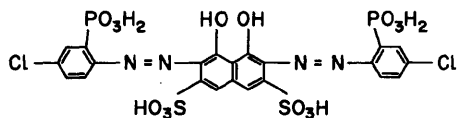
DICARBOXIARSENAZO III



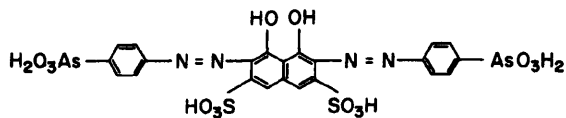
CLOROSULFOFENOL S



AMINOMETILAZO III



CLOROFOSFONAZO III



PALADIAZO

FIG. 3. — DERIVADOS DEL ARSENAZO III ESPECIALMENTE SELECTIVOS.



mente los aspectos específicos fundamentales de la reaccionabilidad del nuevo reactivo. La denominación definitiva de "PALADIAZO" será mantenida, en cambio, a lo largo de toda la segunda parte, siguiendo un criterio meramente cronológico, acorde con el progreso experimental realizado desde los comienzos hasta la conclusión de la labor experimental realizada.

Caso de resolverse satisfactoriamente la síntesis del derivado en cuestión y presupuesta la obtención de resultados aprovechables desde un punto de vista analítico teórico-práctico se pensó que podría tener gran interés la realización de un estudio paralelo empleando arsenazo III, siempre y cuando se tocara algún tema suficientemente original que justificara tal duplicidad de orientación.

Era de esperar que el desarrollo de tal dualidad de cometidos podría contribuir a un esclarecimiento adicional de aspectos tan importantes como son los relacionados con la reactividad, selectividad, mecanismo de las reacciones con cationes, composición y estabilidad de los complejos originados por los dos bis-diazoderivados del ácido cromotrópico considerados, en función de la posición ocupada por los mismos grupos sustituyentes ( $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ).

Aunque pueda parecer paradójico, los únicos antecedentes bibliográficos de que se disponía al iniciar esta investigación referente a la síntesis y/o estudio de azocompuestos derivados del ácido cromotrópico sustituidos en posición p- por grupos arsónicos se refieren a la síntesis y estudio preliminar de las propiedades de un monoarsenazo, el ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico-azo-p-fenilarsónico realizados por Ching Puente (31). En cuanto a derivados del arsenazo III con sustituyentes arsónicos en posición p-, solamente se tienen referencias, sin detalles específicos, acerca de un reactivo mixto con un grupo  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en posición o- y otro de tales grupos en posición p- (3, 19, 32, 33).

Resulta inevitable que un trabajo de larga duración como el presente, dedicado al estudio sistemático y detallado de una serie de aspectos particulares de un nuevo reactivo, se vea expuesto en definitiva a grandes alteraciones en su desarrollo, con respecto a las directrices de enfoque originalmente trazadas. Por esta razón, la presente Memoria, que en un principio se previó dedicar al estudio específico y comparativo de los complejos que se forman en los sistemas arsenazo III-Pd(II) y paladiazó-Pd(II)<sup>(\*)</sup> se ha visto profundamente alterada en sus objetivos, como consecuencia de la variedad y número de observaciones inéditas y curiosas realizadas al estudiar las propiedades físico-químicas de los dos isómeros estructurales preparados, recurriendo al empleo de un gran número de técnicas experimentales diversas. La complejidad del comportamiento analítico y físico-químico mostrado por dichos reactivos ha resultado en el acopio de un volumen tal de datos experimentales, que ha aconsejado restringir las líneas de orientación previstas en un principio<sup>(\*\*)</sup> manteniéndonos estrictamente dentro del estudio comparativo de sus propiedades más notables.

Tal estudio está plenamente justificado considerando la frecuencia con que se trabaja en Química Analítica con un determinado reactivo profusamente utilizado por sus favorables características de reaccionabilidad frente a determinados cationes, desconociendo prácticamente las propiedades analítico-físico-químicas fundamentales del mismo. Lo dicho se

---

(\*) El estudio detallado de la composición, constantes de inestabilidad y datos espectrofotométricos de interés, referentes a los sistemas paladiazó-Pd(II)-H<sub>2</sub>O y arsenazo III-Pd(II)-H<sub>2</sub>O constituirá el objeto de varias publicaciones próximamente.

(\*\*) La aplicación analítica práctica de estos reactivos para la determinación espectrofotométrica de Pd(II) en catalizadores industriales y concentrados de minerales de los metales preciosos constituye el tema de investigación de la Tesis Doctoral en curso de realización, que en estos momentos desarrolla D. Luis Bocanegra en el mismo Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.

aplica de modo muy especial en nuestro caso particular del arsenazo III, que viene utilizándose cada vez con más frecuencia en el transcurso de los últimos años, ignorando casi por completo una serie de sus curiosas propiedades, aquí descritas por primera vez, pese a haber transcurrido ocho años desde que se informó sobre su síntesis y propiedades quelato-crómicas. Los hechos que en esta Memoria se refieren contribuirán, a no dudarlo, a esclarecer una serie de cuestiones oscuras advertidas de la lectura de la abundante bibliografía existente sobre el particular, especialmente por lo que se refiere a la variabilidad de sus propiedades fundamentales, observada por diversos autores, según el origen de cada muestra particular del reactivo.

II. PARTE EXPERIMENTAL  
=====

Y

=

DISCUSION DE RESULTADOS  
=====

1. SECCION PRIMERA:

SINTESIS, ANALISIS Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS  
DE LOS BISDIAZOARSENAZOS PREPARADOS.

## 1.1 MEDIOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS

Debido a la gran extensión del trabajo experimental realizado en esta Tesis Doctoral, no se pretende incluir una relación exhaustiva de todo el material y reactivos utilizados, sino que únicamente se harán constar los medios más especiales empleados, haciendo abstracción del material y reactivos de uso común en laboratorios, ya que a medida que se vayan exponiendo los diversos capítulos se aprovechará la ocasión incidentalmente para tratar estas cuestiones con mayor detalle.

### 1.1.1 Material especial de laboratorio =====

Pipetas y buretas "KIMAX" de 1-50 ml. contrastadas por el "National Bureau of Standards".

Pipetas automáticas de 2 y 5 ml. "ABA".

Aparato Kjeldahl semimicro "AFORA" tipo 5208.

Tubo de Thiele para la determinación de puntos de fusión "AFORA".

Columnas de vidrio y plexiglás de muy diversos tamaños para el acondicionamiento de resinas, purificación de los colorantes y realización de los distintos experimentos de cambio iónico.

Columnas cilíndricas especiales de vidrio de 500 mm de altura y 70 mm de diámetro para la realización de cromatografías de papel.

### 1.1.2 Reactivos =====

En todos los casos se sobreentiende la utilización de reactivos de la mayor pureza obtenible en el comercio del tipo p.a., salvo indicación concreta de lo contrario. Como norma general no se procedió a la purificación adicional de los mismos, salvo en casos excepcionales.

En la síntesis de los diazoderivados se emplearon:

Acido cromotrópico, (sal disódica), "MERCK", "FLUKA", "B.D.H.", "SCHUCHARDT" y "HOPKINS & WILLIAMS"; Acido p-fenilarsónico "FLUKA" y "SCHUCHARDT"; Acido o-fenilarsónico "FLUKA" y "B.D.H."; Carbón activo "MERCK"; Carbonato cálcico "KAHLBAUM" y "MAYER & BAKER"; Nitrito sódico "MERCK"; Acido sulfámico "HOPKINS & WILLIAMS"; Yoduro potásico "MERCK"; Hidróxido sódico, carbonato sódico y ácido clorhídrico "MERCK".

Para el análisis elemental de As y N en los colorantes sintetizados se emplearon:

Acido clórico "B.D.H." y de fabricación propia; Acido perclórico 70% "MERCK"; Clorato potásico "PROBUS"; Yodo en escamas "B.D.H."; Tio-sulfato sódico, acetato sódico y ácido fórmico "MERCK"; Bromo líquido "UNION QUIMICA ASTURIANA"; Acido o-arsanílico, "analytical Standard B.D.H."; 4-Hidroxiazobenceno "B.D.H."; Cinc en polvo "MERCK"; Hierro reducido en polvo "MERCK"; Oxido mercurico "MERCK"; Bisulfato potásico "PROBUS".

En la aplicación de técnicas de cambio iónico se utilizaron Resinas Dowex 50 W y Dowex 21K, 50-100 mallas y gel de sílice "FLUKA" de 100 mallas.

En relación con el empleo de la técnica de cromatografía de papel se utilizaron metanol, etanol, isobutanol, amoníaco, piridina y ácido acético "MERCK" y papel cromatográfico "WHATMAN" de diversos tipos.

Para la preparación y titulación de soluciones de paladio se utilizaron:

Cloruro paladioso "FLUKA" y "SCHUCHARDT"; Cloropaladito amónico "JOHNSON & MATTHEY"; Paladio metal "JOHNSON & MATTHEY"; Dimetilglioxima "MERCK"

La fijación de la fuerza iónica utilizando medios iónicos inertes se llevó a cabo, según los casos, utilizando:

Perclorato sódico "FLUKA" y de preparación propia; Nitrato sódico "MERCK".

Las valoraciones potenciométricas de tipo alcalimétrico o acidimétrico se realizaron empleando soluciones "titrisol" 0,1N de NaOH ó ClH "MERCK". En muchos casos se empleó como indicador mixto una solución alcohólica de verde de bromocresol y rojo de metilo. Se prepararon diversos tampones utilizando: Biftalato potásico, tetraborato sódico y ortofosfato monopotásico "MERCK"; Hexametilentetramina "RIEDEL DE HAEN"; Ortofosfato disódico, Bicarbonato sódico, Acido nitrilotriacético y Acido ortofosfórico "MERCK".

Finalmente se empleó un gran número de sales, óxidos y metales en relación con el estudio cualitativo realizado sobre la reaccionabilidad de los colorantes sintetizados con diversos cationes metálicos.

#### 1.1.3 Instrumentos empleados

=====

Centrifugadora "MARTIN CHRIST" mod. UJ 1, 3.200 r.p.m. con tubos de 10 ml. Bomba de vacío de aceite "SPEEDIVAC" de 0.01 mm. Hg. Balanzas analíticas C.E.D.A.C. y "METTLER". Motores de agitación magnética "METROHM E 184" y "CENCO". pH- metro "GAMMA" Mod. 20CC. pH-metro "METROHM" Compensador E 388. Electrodo combinado "METROHM", tipo UX 120. pH metro "PYE" Universal. Espectrofotómetro "BECKMAN DU". Espectrofotómetro registrador "PERKIN ELMER UV 137". Espectrofotómetro registrador "BECKMAN DK -2- A". Cubetas de vidrio y de cuarzo de 0,5; 1,0; 2,0 y 5,0 cm de paso de luz. Equipo analizador de cromatogramas "DESAGA" UVIS.

#### 1.2 ESTUDIO PRELIMINAR DE LOS REACTIVOS DE PARTIDA EMPLEADOS PARA LA SINTESIS DE LOS ARSENAZOS

Como productos de partida para la preparación de los diversos diazocolorantes de síntesis prevista se precisa el empleo del ácido 1,8-dihroxinaftalen-3,6-disulfónico (ácido cromotrópico) y de los ácidos o- y p- fenilarsanílicos.

El ácido cromotrópico constituye un reactivo poco estable, cuya



pureza y propiedades físico-químicas parecen diferir bastante de unos fabricantes a otros, e incluso también dentro de los diferentes lotes de fabricación de una misma casa productora.

Pareció interesante llevar a cabo un estudio previo sobre el particular, con el fin de intentar concretar esta cuestión suficientemente, lo que de lograrse podría redundar en beneficio de la selección de las condiciones óptimas para las síntesis de los arsenazos a realizar posteriormente.

Se partió de cinco muestras de la sal disódica dihidrato del ácido cromotrópico, todas ellas de calidad "pura" o "reactivo para análisis", fabricadas por casas distintas.

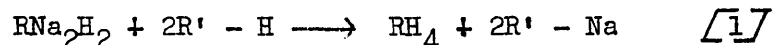
Ya en principio pudo observarse una gran diferencia de color y aspecto físico de unas muestras a otras. Así, una era casi blanca, otra era de color gris oscuro, mientras que las otras tres muestras exhibían tonalidades grisáceas y amarillentas intermedias. Por lo que a su aspecto físico se refiere, unas eran de consistencia cristalina fina, mientras que otras se hallaban más o menos aglomeradas, siendo su consistencia fibrosa y amorfa.

Se pensó que podría ser interesante a efectos comparativos la obtención de las formas "ácido libre" del ácido cromotrópico a partir de las sales citadas, recurriendo a la técnica de cambio iónico.

Para ello se disolvieron 5 g de cada una de las sales en 250 ml de agua haciendo pasar estas soluciones lentamente (10-20 ml/hr) a través de un lecho de unos 300 mm de altura y 10 mm de diámetro de resina catiónica Dowex 50W, X-8, 20-50 mallas regenerada a la forma hidrógeno mediante un gran exceso de  $\text{ClH}$  2,5M (500 m.e.q.) y lavada posteriormente con agua destilada hasta que el líquido efluyente dejó de dar la reacción de cloruros con solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Se tomaron de 25 a 30 ml de la resina así acondicionada, que se introdujeron en una columna de vidrio de 10 mm de diámetro disponiéndose, por tanto, de una capacidad de

cambio total de 50-60 m.e.q. para llevar a cabo la permutación iónica de 12,5 milimoles de sal de ácido cromotrópico.

La reacción en cuestión se expresa por



(R = anión del ácido cromotrópico; R' = matriz de la resina catiónica).

Por cada milimol de sal se precisan, así pues, dos miliequivalentes de resina, siendo necesario disponer de una capacidad operante de 25 m.e.q. de resina para conseguir la transformación cuantitativa de la sal en el ácido cromotrópico "libre". El exceso de resina empleado se mostró suficiente para este fin en las condiciones experimentales elegidas, como pudo ponerse de manifiesto por valoración potenciométrica con NaOH 0.1N de distintas fracciones del líquido efluente a todo lo largo de un ciclo de prueba.

Con el fin de simplificar, en toda la exposición que sigue, a la sal disódica del ácido cromotrópico se la designará abreviadamente por  $\text{RNa}_2\text{H}_2$ , mientras que al ácido "libre" se le designará por  $\text{RH}_4$ .

Las soluciones efluyentes de la columna se evaporaron en estufa a 40-50°C sobre grandes vidrios de reloj y el producto separado al concluir la evaporación se desecó ulteriormente a 100-110°C hasta peso constante (48-72 horas) y finalmente se pulverizó en un pequeño mortero de porcelana.

Concluido el ciclo de permutación iónica de una determinada solución se volvió a regenerar la columna a la forma hidrógeno, se lavó y quedó lista para efectuar el tratamiento de la siguiente muestra de  $\text{RNa}_2\text{H}_2$  disuelta en agua.

Los productos del ácido "libre" así obtenidos también mostraron grandes diferencias entre sí, por lo que hace a su color y consistencia. En general, su color fué considerablemente más oscuro que el de las correspondientes sales de procedencia (oxidación fenólica presumiblemente) siendo gris plomo en la mayoría de los casos, salvo una muestra de color

amarillo sucio y otra muestra prácticamente negra. La constancia de peso a 100-110°C observada para todas las muestras en períodos de desecación prolongados hasta una semana, hace suponer que el ácido cromotrópico puro es estable a tal temperatura.

Las muestras de ácido cromotrópico "libre", extraídas de los vidrios de reloj evaporadores mediante espátula, evidenciaron grandes diferencias físicas al ser pulverizadas mostrándose el polvo obtenido como algo higroscópico, adherente, y de granulometría grosera. Incluso en un caso se obtuvo un residuo negruzco gomoso y pegajoso, que hacía sospechar que se trataba de un producto muy impuro. Además, la solución acuosa de la sal correspondiente dejó un abundante residuo grumoso insoluble sobre el lecho de la resina.

El empleo analítico del ácido cromotrópico, por ejemplo, como reactivo de gran sensibilidad para la determinación del Ti(IV), tropieza casi siempre con un grave inconveniente de partida, derivado de la inestabilidad de sus soluciones, particularmente en medio alcalino, así como de las variables características de pureza del propio reactivo.

Según Sommer (34, 35), para que el reactivo sea utilizable deberá mostrar una absorción despreciable en la región espectral comprendida entre 380-450 mμ.

Por esta razón y como criterio adicional de pureza pareció oportuno registrar el espectro de absorción de una solución acuosa de cada una de las diferentes muestras de ácido cromotrópico libre preparadas, según puede observarse en la fig. 4.

El estudio de la misma permite confirmar inmediatamente las sospechas de tipo cualitativo aducidas en lo que hasta aquí va expuesto. Solamente una de las muestras reúne las condiciones favorables requeridas por Sommer, mientras que el resto de las muestras exhibe características variables más o menos desfavorables, que guardan una relación cualitativa innegable con el diferente aspecto físico mostrado por las

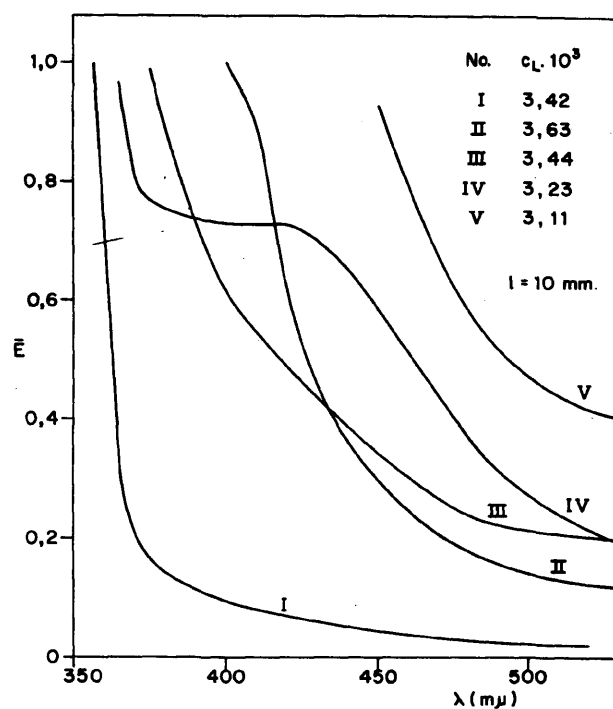


FIG. 4.—ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA PUREZA DEL ACIDO CROMOTROPICO.

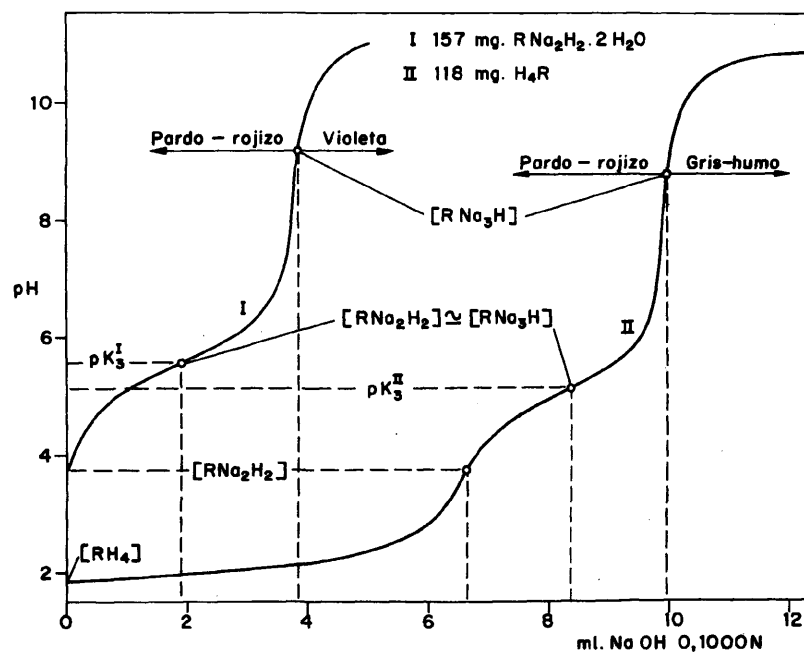


FIG. 5.—VALORACION ALCALIMETRICA POR POTENCIOMETRIA DEL ACIDO CROMOTROPICO.

distintas muestras de las sales sódicas de partida. Puede observarse cómo el espectro de absorción de una determinada solución (III), dejada envejecer 35 días, acusa cambios fundamentales en su forma (IV). Una de las soluciones investigadas (V) mostró características espectrofotométricas tales, que ya "a priori" permite asegurar que se trata de un producto sumamente impuro, inutilizable desde un punto de vista estrictamente analítico.

Siguiendo las sugerencias de Sommer (34, 35), se intentó la purificación de este último producto añadiendo 2 g de carbón activo en polvo impalpable a una solución de 5 g de  $\text{RNa}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 250 ml de agua. Esta solución se dejó agitando primeramente una hora a temperatura ambiente y después una hora a  $60^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$  siendo filtrada a continuación a través de papel "banda azul". El color del filtrado se mostró bastante más claro que el de la solución original, habiéndose absorbido  $\sim 7\%$  del producto sobre el carbón, aunque su aún intenso color marrón excluyó la posibilidad de conseguir una purificación satisfactoria por este método, abandonándose por tal motivo todo intento adicional de purificación de dicho producto.

Para que el ácido cromotrópico muestre óptimas características analíticas deberá presentarse en forma de polvo microcristalino, su color en estado sólido deberá ser blanco o ligeramente amarillento y su solución acuosa deberá exhibir un neto color amarillo claro o pardo rojizo de gran transparencia, según su concentración. Tales propiedades solamente han podido ser observadas en algunas muestras "Merck" y "Austranal" (Loba-Chemie, Viena). Otras muestras de reactivo ("Schuchardt" y "Chemapol") han mostrado propiedades análogas a las ya descritas ("FLUKA", "B.D.H.", "HOPKINS & WILLIAMS") e igualmente más o menos objetables para fines analíticos.

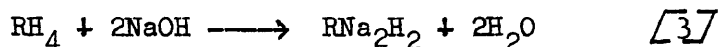
Como criterio adicional de pureza, y, en todo caso para la obten-

oión de datos de interés comparativo, se llevó a cabo la valoración potenciométrica de muestras de los productos estudiados, unas veces en la forma de la sal disódica de partida y otras como el ácido libre preparado.

En la figura 5 se incluyen dos curvas típicas de valoración alcalimétrica de una muestra de sal sódica y del ácido libre correspondiente, en las que se observa muy claramente la gran diferencia del pH inicial de la solución acuosa, producida como consecuencia del proceso de cambio iónico al que ha sido sometido la sal  $\text{RNa}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para obtener el ácido  $\text{RH}_4$ . La curva I muestra un viraje neto a  $\text{pH} \sim 9$ , tanto potenciométrico como óptico (viraje de pardo a violeta), correspondiente a la neutralización de uno de los dos grupos hidroxilo del ácido cromotrópico (puesto que los dos grupos sulfónicos ya están neutralizados) según la reacción



La curva II muestra, en cambio, que se valoran 3 de los 4 grupos ácidos del ácido cromotrópico libre, de los cuales dos (los grupos sulfónicos fuertemente ácidos) se valoran conjuntamente a  $\text{pH} \sim 3,75$  según la reacción



mientras que, el primer grupo fenólico se valora igualmente según la ecuación [2]. Sin embargo, en el caso de los ácidos libres el viraje óptico correspondiente al segundo punto de equivalencia es mucho menos neto, pasando de marrón a un tono grisáceo, presentándose el viraje visual característico como inhibido o retrasado, pues la coloración violeta no aparece sino al cabo de muchos minutos, e incluso horas, intensificándose la misma con el tiempo.

A partir de estas curvas y mediante la simplificación  $\text{pK}_3 \simeq \text{pH}$  cuando  $[\text{RNa}_2\text{H}_2] \simeq [\text{RNa}_3\text{H}]$ , obtenida gráficamente según se indica en

la gráfica mediante líneas de puntos, se han obtenido los valores  $pK_3^I = 5,6$  y  $pK_3^{II} = 5,2$  que concuerdan aceptablemente con los valores  $5,36 \pm 0,1$ ;  $5,39 \pm 0,1$  y  $5,44 \pm 0,03$ , obtenidos por otros autores utilizando métodos de gran precisión (36-38). Esta circunstancia, unida a lo ya indicado anteriormente en relación con la constancia de peso observada para los productos al ser calentados isotérmicamente a  $110^\circ\text{C}$  largo tiempo, parece excluir la posibilidad de la descomposición de las muestras con el tratamiento seguido.

Las diferentes valoraciones potenciométricas realizadas con los distintos productos se han utilizado para calcular el porcentaje de pureza de los mismos, recogiendo tales datos en la tabla I.

También en dicha tabla se incluyen los datos correspondientes obtenidos de las curvas de valoración de sendas muestras de ácidos o- y p- fenilarsónicos. Como los distintos productos de este tipo utilizados, no mostraron ninguna anomalía especial, independientemente de su procedencia, no pareció necesario dedicar un estudio más detallado a la cuestión de la pureza de los ácidos arsanílicos.

Las curvas de valoración alcalimétrica incluidas en la fig. 5 muestran perfectamente la gran diferencia que existe entre los valores  $pK_3$  y  $pK_4$  correspondientes a la ionización del primer y segundo grupos fenólicos del ácido cromotrópico. Para el valor  $pK_4$  Heller y Schwarzenbach (39) han calculado el valor  $15,6 \pm 0,3$  explicando dichos autores tal espectacular diferencia como debida al extraordinariamente estable quelato que se forma entre ambos grupos fenólicos al desprotonizarse el primero de ellos.

Es interesante observar en la table I cómo los diversos ácidos cromotrópicos muestran sistemáticamente una riqueza del orden de un 90%, mientras que las sales de partida exhiben una pureza muy superior (97-100%), sin que pueda atribuirse a una causa específica tal hecho, pues de producirse una descomposición parcial del producto al desecarlo

a 110°C cabría esperar que tal descomposición afectase en grado diferente a cada producto. Por análogos razonamientos resulta poco probable atribuir tal anomalía a un intercambio iónico incompleto, dada, además, la excelente concordancia advertida para los porcentajes de pureza calculados sobre la base del primer y segundo puntos de equivalencia.

Finalmente y para completar este estudio previo del ácido cromotrópico, pareció oportuno registrar el espectro infrarrojo de absorción de todas las muestras de ácido cromotrópico utilizadas, tanto en forma de ácido libre como de su sal disódica dihidrato, recurriendo a la técnica de preparación de comprimidos de BrK. Pese a las aparentemente considerables diferencias advertidas ya a simple vista de unos productos a otros, los espectros de infrarrojo no aportaron ningún dato adicional de interés comparativo referente a la pureza de los mismos, pues sus espectros se mostraron sustancialmente idénticos entre sí para las dos series de productos estudiados.

De la consideración de este detenido estudio preliminar del ácido cromotrópico y ante las diversas e incontrolables variables que al mismo afectan -tocante a su pureza- se ha creído justificada la utilización al azar de tal producto en su forma de sal disódica para las síntesis de los arsenazos, según lo suministran los fabricantes, prescindiendo de los expuestos y muy justificados "prejuicios" de pureza analítica.

Por desgracia no constituye éste, en modo alguno, un caso único de controversia tratándose de reactivos orgánicos, y sería muy deseable que las casas fabricantes suministrasen datos de pureza basados en análisis por cromatografía de gases, de acuerdo con la sugerencia de Högfeldt (40), basada en observaciones análogas, realizadas con otros productos orgánicos. Tales datos son siempre preferibles a los obtenidos mediante el empleo de otras técnicas analíticas.



T A B L A I

Datos analíticos referentes a la pureza de los productos de partida para la síntesis de arsenazos, deducidos de sus correspondientes curvas de valoración alcalimétrica.

Producto	Marca	muestra (mgs)	ml NaOH <sup>##</sup> 0,01000N	ml NaOH <sup>###</sup> 0,1000N	% pureza <sup>##</sup>	% pureza <sup>###</sup>
$\text{HNa}_2\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"B.D.H."	157	---	3,875	---	99,5
$\text{HNa}_2\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"Fluka"	200	---	4,875	---	97,6
$\text{RH}_4$	"Fluka"	118	6,75	10,00	91,6	90,5
$\text{RH}_4$	"Fluka"	80,2	3,95	6,75	90,0	90,0
$\text{RH}_4$	"Merck"	97,5	5,50	8,25	90,0	90,0
$\text{RH}_4$	"H.W."	100,5	5,50	8,25	87,5	87,5
p-arsanílico	"Fluka"	151,4	7,00	---	99,5	---
o-arsanílico	"Fluka"	101	4,625	---	99,2	---

<sup>##</sup> Hasta el primer punto de equivalencia

<sup>###</sup> Hasta el segundo punto de equivalencia

<sup>###</sup> Esta muestra se sometió a dos ciclos sucesivos de purificación por cambio iónico.

1.3 SINTESIS DE LOS ACIDOS 1,8-DIHIIDROXINAFTALEN-3,6-DISULFON-2,7-BIS [ (DIAZO-4)-FENILARSONICO ] Y 1,8-DIHIIDROXINAFTALEN-3,6-DISULFON-2,7-BIS [ (DIAZO-2)-FENILARSONICO ].

La diazotación del ácido cromotrópico y de sus derivados reviste, en general, ciertas dificultades, ya que tal operación resulta prácticamente imposible de realizar en medio ácido, mientras que, en medio alcalino pueden producirse simultáneamente reacciones secundarias de oxidación de los diazoderivados originalmente formados. Las dificultades se incrementan notablemente cuando lo que se trata de obtener son bisdiazoderivados del citado ácido.

A título de ejemplo, no se citará más que el intento de síntesis realizado por Ockendon (4) de un hipotético colorante arbitrariamente denominado "diuranol" por el autor. Tal síntesis, que corresponde en realidad a la del "arsenazo III", realizada sin posibilidad de obviar las dificultades expuestas, dió lugar a la obtención de un producto de características muy indefinidas, siendo, además, el rendimiento de la reacción tan escaso, que hizo desistir al autor de continuar esta línea de investigación.

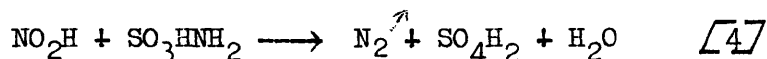
Talos dificultades han sido resueltas, sin embargo, por Kuznetsov y Nemodruk (41), recurriendo a la formación previa de un quelato entre el ácido cromotrópico y un elemento, cuyo catión no se hidrolize en medio neutro. La eficacia de este método de obtención de diazocolorantes, recurriendo en las síntesis a la adición de sales de metales alcalinotérreos, ya se conocía de un modo empírico desde principios de siglo, hallándose descrito el mismo en diferentes patentes alemanas, si bien, el mecanismo de reacción fundamental del proceso no se conocía con exactitud. Tal mecanismo lo explica Kuznetsov como derivado de la disociación intramolecular de las sales cíclicas formadas (13-15), que exaltan la reaccionabilidad del ácido cromotrópico, permitiendo incluso la obtención de bisdiazoderivados con buen rendimiento.

Todas las síntesis incluidas en esta exposición se han realizado teniendo bien presentes tales antecedentes y siguiendo una línea paralela al método de preparación del arsenazo III descrito por Savvin (2, 16, 19), síntesis que presenta, además, dificultades adicionales derivadas de los impedimentos estéricos creados por los grupos arsónicos en posición o- y o'- con respecto a los grupos diazo. Hemos introducido, sin embargo, diversas variantes propias en el proceso de purificación, dedicando también especial atención al estudio de la influencia de las diversas variables que afectan al proceso general de obtención de tales colorantes en estado muy puro.

El conjunto de reacciones necesarias para llegar a la obtención de los productos en cuestión se descomponen en cuatro etapas: diazotación del ácido arsanílico, obtención del quelato cálcico del ácido cromotrópico, copulación de tal quelato con la sal de diazonio del ácido arsanílico obtenida y proceso de purificación del producto de reacción hasta llegar al producto puro deseado.

#### 1.3.1 Copulación =====

Se disolvió el ácido arsanílico (4-50g) en 50-150 ml de agua conteniendo 6-60 ml ClH conc. Se enfrió la solución hasta 2-4°C y se diazotó por adición lenta -manteniendo una constante y rápida agitación- de tantos mililitros de una solución 5M de  $\text{NO}_2\text{Na}$  como gramos de ácido arsanílico se emplearon. La adición de la solución de  $\text{NO}_2\text{Na}$  se controló en unos casos mediante ensayos de la mezcla reaccionante sobre papel de yoduro-almidón, mientras que, otras veces se recurrió al ensayo de una variante propia consistente en añadir un pequeño exceso de solución de nitrito, que se destruyó a continuación por adición de ácido sulfámico en pequeñas porciones, según la reacción



La ausencia de efervescencia inmediata, producida al añadir el ácido

sulfámico sobre la solución de sal de diazonio, indica la eliminación del  $\text{NO}_2\text{H}$  en exceso. Al concluir la adición de  $\text{SO}_3\text{H}\text{NH}_2$  la solución de la sal de diazonio experimentó un aclaramiento de color considerable y el ensayo sobre papel de yoduro-almidón se mostró totalmente negativo.

Por otra parte, se disolvieron 3-25 g de ácido cromotrópico, según los casos, en 50-100 ml de agua añadiendo a continuación una suspensión de hidróxido cálcico obtenida desleyendo 6-75 g de  $\text{CaO}$  en 25-100 ml de agua. La solución resultante, constituida por el quelato cálcico del ácido cromotrópico, junto con el sedimento de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en exceso, se enfrió a  $2-4^\circ\text{C}$  y sobre ella se fué añadiendo en pequeñas porciones y con agitación continua toda la solución de sal de diazonio, controlando la temperatura constantemente entre  $4-6^\circ\text{C}$  por adición de trozos de hielo a la mezcla reaccionante, de por sí colocada sobre un baño de hielo. Se obtuvo así un volumen de solución de producto de reacción de 200-500 ml, de intenso color violeta o azul-violeta, que se continuó agitando a  $4-6^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, una vez concluida la reacción de copulación. A intervalos regulares y hacia el final de la adición de solución de sal de diazonio se comprobó periódicamente el pH de la mezcla reaccionante para asegurarse de que en todo momento la solución se mantenía suficientemente alcalina, indicando que el exceso de  $\text{CaO}$  añadido bastaba para cada síntesis en particular. La no observancia de esta precaución en un caso (Tabla III, producto VIII) se tradujo en una síntesis malograda por haberse disuelto todo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y haber adquirido la mezcla reaccionante un pH ácido incompatible con la reacción de copulación, pese a que la cantidad de  $\text{CaO}$  añadida en un principio pareció suficiente como para permitir excluir tal control. Esta supervisión reportó sus frutos, pues en varios casos hubo necesidad de añadir más cantidad de  $\text{CaO}$  en una fase intermedia de la copulación, al tender a neutra o ligeramente ácida la reacción de la solución involucrada.

La solución obtenida se diluyó con agua hasta 400-800 ml añadiendo entonces 50-100 ml de ClH conc.; se agitó a continuación durante una hora y se dejó decantando en una cámara frigorífica a 4°C, o bien alternativamente, a temperatura ambiente, durante 24 horas. La realización de esta fase del proceso, implicando la separación del  $\text{Ca(OH)}_2$  presente en exceso en la solución (más exactamente suspensión) de copulación, se ha llevado a cabo introduciendo una variante propia muy efectiva en relación con el método originalmente propugnado por Savvin (2). Mientras que este autor trata directamente con NaOH el producto de copulación con objeto de disolver cuantitativamente el colorante y de precipitar el  $\text{Ca}^{2+}$  como  $\text{Ca(OH)}_2$ , que es separado ulteriormente de la solución del arsenazo por filtración, nosotros no hemos seguido este camino más que en un solo caso (Tabla II, producto I), advirtiéndolo que junto con el precipitado de  $\text{Ca(OH)}_2$  quedó ocluida una determinada cantidad de colorante, de recuperación larga y tediosa por lavados sucesivos del precipitado.

Nosotros, en cambio, hemos tratado directamente la solución de copulación con HCl conc. hasta establecer un medio 1-2N con lo que solubilizamos el  $\text{Ca(OH)}_2$  que pasa a  $\text{Ca}^{2+}$ , al tiempo que insolubilizamos el colorante, por ser poco soluble en el medio ácido creado. Por filtración hemos retenido el colorante, pasando el ión  $\text{Ca}^{2+}$  al filtrado, que se descarta conjuntamente con las impurezas y productos de reacción secundarios presentes en el mismo. Se filtró entonces la solución a la trompa utilizando embudos de vidrio fritado de poros Nos. 3-4 de 30-120 mm de diámetro, según los casos, lavando a continuación el sólido retenido con solución de ClH 1:10 caliente, descartando filtrados y lavados. La filtración se mostró sistemáticamente larga y difícil; en unos casos el estado de agregación de las partículas del colorante era tan fino que percolaba incluso a través del poro No. 4 siendo necesario refiltrar al menos las primeras porciones; en otros casos se producían colmatacio-

nes de los filtros que hacían la filtración interminable y, en ocasiones, el colorante se mostraba como un gel muy voluminoso que hacía difícil prever el tamaño del embudo idóneo necesario para realizar la filtración de cada suspensión particular de colorante.

La presencia de un color azulado opaco en los filtrados (en lugar de rojizo transparente) se correspondió sistemáticamente con un proceso de filtración defectuoso implicando fugas más o menos importantes del reactivo, que de ser ignoradas, procediendo al descarte de tales soluciones en lugar de a su refiltrado, se reflejaron en pérdidas sensibles de producto, obteniéndose entonces rendimientos "aparentes" de reacción muy inferiores a los teóricos.

1.3.2 Ensayos previos realizados con los sólidos retenidos y con  
=====  
los líquidos de filtrado y lavado  
=====

Llegado este punto, se realizaron una serie de ensayos, tanto con los líquidos de filtrado y lavado del producto retenido en el filtro, como con el propio residuo sólido. Por razones de brevedad denominaremos provisionalmente al ácido 1,8-dihidroxi-naftalén-3,6,-disulfon-2,7,-bis  $\left[ \text{(diazó-4) fenilarsónico} \right]$  como "p-arsenazo III", mientras que, al ácido 1,8-dihidroxi-naftalén-3,6,-disulfon-2,7,-bis  $\left[ \text{(diazó-2) fenilarsónico} \right]$  lo denominaremos de aquí en adelante por su nombre trivial de "arsenazo III".

Los filtrados ácidos de los productos de reacción de ambos arsenazos mostraron un color rojo-sangre o rojo-anaranjado, más o menos intensos. En los filtrados del arsenazo III se reconoció la presencia de "arsenazo I" casi sistemáticamente (color violeta por adición de  $\text{Th}^{4+}$ ), mientras que, en los filtrados del "p-arsenazo III" presumimos la existencia del correspondiente "p-arsenazo I" (sin reacción específica inmediata frente al  $\text{Th}^{4+}$  ni frente a otros cationes ensayados).

De los sólidos retenidos en el filtro se tomó una pequeña porción

que se disolvió en agua y se sometió a los siguientes ensayos: acidulación y adición de  $\text{Th}^{4+}$  (el arsenazo III da una reacción verde-esmeralda, mientras que el "p-arsenazo III" no reacciona); adición de NaOH (el arsenazo III pasa de color rojo-grosella a azul-morado, mientras que, el "p-arsenazo III", originalmente de color rojo-violeta, experimenta un ligero cambio de color poco perceptible); adición de  $\text{Th}^{4+}$  (reacción verde-esmeralda para el arsenazo III; ausencia de reacción para el "p-arsenazo III"). Hasta aquí van referidos los ensayos clásicos propuestos por Savvin (2, 16, 19) para el arsenazo III.

Sin embargo, después de ensayar la reacción con numerosos cationes, nosotros hemos incorporado un ensayo previo adicional sumamente valioso: la reacción de ambos bisdiazarsenazos frente al catión  $\text{Pd}^{2+}$  en medio débilmente ácido (el "arsenazo III" produce una intensa coloración verde-azulado mientras que el "p-arsenazo III" da lugar a una coloración azul-pálido o azul-grisáceo, según el pH, también muy característica, aunque menos contrastada y más diferida).

Estos ensayos se realizaron tanto con los filtrados como con todos los productos retenidos en cada filtración, con el fin de poder disponer de datos orientadores rápidos, tanto sobre el resultado inmediato de cada copulación, como sobre la marcha del proceso de purificación ulterior de los reactivos.

### 1.3.3 Purificación de los productos obtenidos

=====

El producto sólido retenido sobre el embudo poroso y lavado con ClH 1:10 fué sometido en todos los casos a un tratamiento de purificación, una vez comprobada la satisfactoria marcha de la síntesis, según las indicaciones inferidas de los numerosos ensayos previos expuestos.

Tal proceso implicó la realización de varios ciclos de solubilización del colorante en medio alcalino, dilución a gran volumen e insolubilización con ClH, filtración y lavado con ClH 1:10 descartando los filtrados y líquidos de lavado, redisolución alcalina del producto re-

tenido, etc.

La purificación se basa fundamentalmente en ir eliminando productos secundarios de reacción sacando partido de su mayor solubilidad, tanto en medio acuoso como, sobre todo, moderadamente ácido.

La disolución alcalina del residuo de colorante lavado se realizó sobre el mismo filtro por adición de unos 100 ml de NaOH al 10% seguida por el mismo volumen de una solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  al 10-25%. El filtrado se diluyó con agua hasta unos 800 ml, se añadieron 150 ml de ClH conc. y se dejó decantar la solución 24 horas a temperatura ambiente o a 4°C, después de lo cual se filtró y lavó la solución en la forma indicada anteriormente y, una vez realizados los ensayos de control sobre muestras del sólido retenido y del filtrado (cuando se consideró conveniente el hacerlo, pues generalmente estos ensayos solamente se realizaron en la filtración que sigue inmediatamente a la copulación), se pasó al ciclo siguiente de purificación, que se llevó a cabo de manera idéntica o muy semejante al primero.

Los colorantes obtenidos en las diversas síntesis se sometieron, en general, a un proceso de purificación implicando la realización de dos de los ciclos descritos, si bien excepcionalmente se realizaron en algunos casos hasta 5 de tales ciclos (Tabla II, productos VI y VII), reduciendo en estos casos progresivamente la acidez del medio ClH precipitante de ciclo en ciclo dentro del intervalo 1,5-0,25 M, al tiempo que la dilución se aumentó de uno a dos litros.

En estos dos casos especiales, el filtrado se mostró rojizo en los 3 primeros ciclos de filtración, adquiriendo color rojo-violeta en los dos últimos ciclos (dilución a 21<sup>g</sup>, medio precipitante 0,25 M ClH).

El fin primordial de todo este largo proceso de purificación lo constituyó evidentemente el intentar obtener un producto tan puro como fuese posible, ignorando las pérdidas más o menos importantes de producto que ora de esperar se produjesen, debido a los numerosos ciclos de



filtración, lavado y dilución realizados.

Por esta razón, los rendimientos hallados, que se incluyen en las Tablas II y III, no constituyen sino valores aparentemente mucho más bajos que los reales, que hubieran debido ser determinados en la filtración subsiguiente a la copulación. Sin embargo, no es el rendimiento de la síntesis sino la pureza del producto el factor que verdaderamente nos ha interesado desde un principio.

1.3.4 Obtención de la forma ácido libre del colorante por cambio  
iónico  
=====

La torta de filtración obtenida en el último ciclo de purificación se lavó sucesivamente con ClH 1:10, agua (muy poca) y etanol (añadido en pequeñas porciones) y se desecó en estufa a 100-110°C.

Se disolvieron entonces 2-5 g del producto obtenido en 1 litro de agua destilada y se pasaron a través de una columna de vidrio cargada con resina Dowex 50W, X-8, 20-50 mallas transformada cuantitativamente a la forma hidrógeno y lavada hasta reacción neutra. Los detalles experimentales son idénticos a lo expuesto en 1.2 para el ácido cromotrópico.

Comprobada mediante el procedimiento potenciométrico descrito en el citado lugar la suficiencia de la columna para el fin previsto, se recogió todo el líquido efluyente para aislar del mismo la forma ácido puro del colorante. Tal aislamiento se realizó, según los casos, por evaporación de la solución en grandes vidrios de reloj en estufa a 60-80°C, o por precipitación, recurriendo a insolubilizar el colorante en la solución acuosa añadiendo ClH conc. hasta crear una acidez 1-2M.

El producto así obtenido se desecó finalmente a 100-110°C hasta peso constante (48-72 horas).

Los datos de síntesis más interesantes, referentes a todos los productos obtenidos, se hallan resumidos en las tablas II y III. En estas tablas y con fines abreviativos se sobreentiende, salvo indicación

T A B L A   I I

Resumen de datos de síntesis correspondientes a los "p-arsenazo III" obtenidos

No.	Productos de partida empleados				Rendimientos de síntesis			Observaciones
	$RNa_2H_2$ (g)	p-RAsNH <sub>2</sub> (g)	CaO (g)	ClH (ml)	Teórico (g)	Hallado (g)	"Aparente" (%)	
I	3,39	3,95	5,9	6	7,07	1,47	20,8	Producto dudoso (1), (5)
II	5,0	9,9	9,0	12	12,2	5,3	43,6	(1)
III	10,0	15,0	25,0	18	19,4	6,2	32,0	(2), (4)
IV	25,0	50,0	75,0	60	48,5	13,3	27,4	(2), (4)
V	25,0	50,0	75,0	60	48,5	17,1	35,2	(2), (4)
VI	15,0	15,0	20,0	18	26,8	5,0	18,7	(3), (5)
VII	16,0	17,0	20,0	18	30,4	9,2	30,3	(3), (5)

(1) Se empleó ácido cromotrópico libre (RH<sub>4</sub>) preparado por cambio iónico.

(2) Se empleó ácido sulfámico para eliminar el ácido nitroso en exceso en la diazotación.

(3) Se realizaron 5 ciclos de purificación.

(4) Se observó "degradación" térmica al desecar al producto a 100-110°C; residuos insolubles en H<sub>2</sub>O.

(5) Se empleó una cantidad de ácido cromotrópico inferior a la estequiométrica.

T A B L A I I I

Resumen de datos de síntesis correspondientes a los "arsenazo III" obtenidos

No.	Productos de partida empleados				Rendimientos de síntesis			Observaciones
	$\text{RNa}_2\text{H}_2$ (g)	$\text{o-R}_2\text{NH}_2$ (g)	$\text{CaO}$ (g)	$\text{ClH}$ (ml)	Teórico (g)	Hallado (g)	"Aparente" (%)	
VIII	6,0	6,2	10,0	7,5	11,1	---	---	(1), (2)
IX	8,0	10,0	15,0	12,0	15,5	6,1	39,4	
X	9,0	14,7	25,0	18,0	17,5	11,1	63,5	(3), (4)

(1) Se empleó ácido cromotrópico libre ( $\text{RH}_4$ ) preparado por cambio iónico.

(2) La síntesis fracasó mostrando el producto de copulación reacción ácida y color rojizo en lugar de violeta-azulado.

(3) Se empleó ácido sulfámico para eliminar el ácido nitroso en exceso en la diazotación.

(4) Se observó "degradación" térmica al desecar el producto a 100-110°C; residuos insolubles en  $\text{H}_2\text{O}$ .

en contrario en "observaciones": el empleo de la sal disódica dihidrato del ácido cromotrópico ( $\text{RNa}_2\text{H}_2$ ) y de los ácidos p-arsanílico (p- $\text{RAsNH}_2$ ) y o-arsanílico (o- $\text{RAsNH}_2$ ) de indistintas procedencias y según vienen suministrados por los diferentes fabricantes; la utilización sistemática de ClH concentrado ( $d=1,19$ ); la realización de dos ciclos de purificación; la solubilidad total de los productos obtenidos en agua sin dejar residuos; el rendimiento "aparente" se refiere al producto pesado al concluir el último ciclo de purificación.

1.3.5 Resumen de las observaciones experimentales realizadas en  
=====  
las síntesis de los bisdiazarsenazos y establecimiento  
=====  
de las condiciones óptimas para su obtención.  
=====

La abundante acumulación de datos experimentales obtenidos, ha permitido realizar una serie de generalizaciones, de interés para síntesis futuras de este tipo, conducentes a establecer las condiciones óptimas de preparación, simplificando la ejecución del proceso de síntesis completo. Tales observaciones se resumen en los siguientes puntos:

a) El ácido o-arsanílico se disuelve bien solo al añadir ClH conc. (no antes) en los volúmenes de agua reseñados, adquiriendo la solución un color rojo oscuro. A veces es necesario calentar ligeramente para conseguir la disolución completa, siendo conveniente proceder a su diazotación inmediata, pues con el tiempo aparecen precipitaciones por insolubilización progresiva, acompañadas por un oscurecimiento del color de la solución.

b) El uso del ácido sulfámico, probado al parecer por primera vez en esta investigación, para eliminar el exceso de ácido nitroso en la diazotación parece contraindicado, ya que por todos los indicios parece guardar una relación directa con un fenómeno de "degradación térmica", del que se hablará más adelante, observado al desecar los productos a 100-110°C.

c) El control del mantenimiento del medio alcalino durante todo el proceso de la copulación, así como los ensayos previos sobre el filtrado y el producto retenido en la primera filtración, que sigue a la acidulación del producto de copulación, son muy recomendables para juzgar el resultado cualitativo de la síntesis realizada.

d) En las condiciones experimentales expuestas puede excluirse la posibilidad de la coprecipitación de  $\text{ClNa}$  conjuntamente con el arsenazo al neutralizar las soluciones alcalinas y acidular con  $\text{ClH}$ , ya que en un ensayo orientador realizado con tal fin se consiguieron disolver hasta 190 g de  $\text{ClNa}$  en 1 l de agua 1,25 M en  $\text{ClH}$ .

e) No conviene calentar las soluciones alcalinas de los arsenazos obtenidas en las diversas fases del proceso de purificación en evitación de posibles oxidaciones indeseables de los grupos fenólicos del colorante.

f) Mención especial merecen las dificultades observadas de modo sistemático para conseguir una filtración rápida y satisfactoria de las soluciones ácidas de precipitación de los arsenazos, debido a las muy variables características del estado de agregación de las partículas de los mismos, que suelen formar geles muy voluminosos de mala filtrabilidad. En algunos casos hubo de recurrirse a la adición de grandes cantidades de  $\text{ClNa}$  para conseguir una cierta aglomeración de las partículas, con objeto de evitar el paso de las mismas al filtrado en su casi totalidad (filtrados opacos azulados).

Es conveniente realizar todas las filtraciones de este tipo con embudos de placa filtrante de vidrio sinterizado de porosidad no inferior a 3; en muchos casos ha sido necesario recurrir al poro 4, e incluso al refiltrado de las primeras fracciones.

En síntesis que partan de 15 o más gramos de ácido arsanílico conviene utilizar embudos de 120 mm de diámetro en evitación de tiempos

de filtración y lavados muy prolongados, mientras que, cuando las mismas parten de 5-10 g es conveniente utilizar embudos de 60-80 mm de diámetro.

La sedimentación que sigue a la insolubilización en medio ClH parece preferible realizarla a temperatura ambiente en lugar de a 4°C, desde el punto de vista de las ulteriores características de filtrabilidad de los precipitados.

La filtrabilidad empeora sensiblemente a medida que se reduce la acidez del medio precipitante en el intervalo 1-0,25M ClH, aunque a veces convenga emplear el medio menos ácido con fines de lograr una mejor purificación del producto.

Según ha podido deducirse de estudios posteriores, el medio precipitante óptimo para el "p-arsenazo III" (solubilidad mínima y precipitación más rápida) lo constituye el establecimiento de una acidez 2,5-5,0 M de ácido clorhídrico o 3,5 M de ácido perclórico.

El orden de adición de reactivos más conveniente para el lavado de los precipitados parece ser: ClH 1:10, agua y etanol. La inversión de este secuencia puede resultar en la insolubilización de pequeñas partículas del precipitado en el seno de la placa porosa del filtro, haciéndose a partir de este momento la filtración muy lenta y difícil.

g) El método de limpieza que ha resultado más eficaz para las placas de vidrio fritado de los filtros lo constituye la adición de una solución de NaOH caliente al 10% seguida por una mezcla hirviente de 3 partes de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. y una parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, concluyendo con varios lavados con agua destilada. El empleo de la mezcla crómica para este fin no es aconsejable, debido al riesgo que existe de que se reduzca parcialmente el cromo a  $\text{Cr}^{2+}$ , formando manchas verdosas sobre la fina estructura de la placa, muy difíciles de eliminar totalmente. Además la mezcla crómica suele contener partículas en suspensión, que se adsorben muy fijamente sobre el filtro. Siendo la mezcla crómica poco activa

en frío, su empleo en caliente entraña el riesgo adicional de hacer saltar o despegar la placa porosa de la armazón del embudo.

h) El empleo indistinto de la sal disódica o del ácido cromotrópico puro no se ha traducido en ninguna diferencia sustancial en las diferentes síntesis.

i) El empleo de una cantidad de ácido cromotrópico ligeramente inferior a la estequiométrica no ha dado lugar a resultados desfavorables, como en un principio se temía, derivados de una formación preferente de los correspondientes monoazoarsenazos.

j) Aunque la desecación de los arsenazos preparados a 100-110°C hasta peso constante no parece entrañar ningún riesgo especial de descomposición -siempre y cuando en la síntesis del producto no se haya empleado ácido sulfámico, que parece reducir considerablemente su estabilidad térmica- es más aconsejable recurrir para tal fin a cualquier otro método de secado a baja temperatura.

k) Como ya se indicó en la casilla de "observaciones" en las Tablas II y III, algunos de los arsenazos experimentaron cambios importantes durante el proceso de secado a peso constante a 100-110°C, fenómeno este que, a falta de otra evidencia más concreta, denominaremos en lo que sigue como "degradación térmica". Los productos que experimentaron tal transformación, en mayor o menor grado, se caracterizaron por dejar abundantes residuos granulosos, muy insolubles, de aspecto resinoso o polimerizado al intentar disolverlos en agua. Tales soluciones mostraron un color mucho más débil y distinto (rojo pálido), comparadas con las correspondientes a los productos estables (rojo-violeta el "p-arsenazo III" y rojo-grosella el "arsenazo III"), dando, además, resultado negativo o muy débilmente positivo todos los ensayos con cationes, que realizados con los productos estables dan reacciones fuertemente positivas.

l) Como quiera que todos los productos de filtración y los líquidos de lavado correspondientes a tales muestras degradadas no mostraron ninguna anomalía, sino que, por el contrario, reaccionaron satisfactoriamente al ser sometidos a los diversos ensayos previos, como única causa a la que es atribuible tan drástico cambio de propiedades se nos presenta el proceso de desecación en estufa a 100-110°C.

m) Observando las tablas II y III, resulta evidente que los únicos casos en que tal perturbación se ha producido, guardan relación directa y exclusiva con el empleo de ácido sulfámico al realizar la diazotación del producto correspondiente. Resulta difícil comprender de qué manera y hasta qué punto puede influir la pequeña cantidad de  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2$  libre, que queda después de destruir el exceso de  $\text{NO}_2\text{H}$ , pasando por todo el proceso de purificación de los diversos colorantes.

El estudio de este fenómeno recurriendo al empleo de diversas técnicas experimentales (espectrofotometría visible, valoración potenciométrica, ensayos de cambio iónico, análisis elemental, espectrometría I.R. etc.), como más adelante se irá viendo, no ha aportado ninguna explicación concluyente con respecto al origen de este efecto.

#### 1.4 ESTUDIO GENERAL DE LAS PROPIEDADES DE LOS BISDIAZOARSENAZOS PREPARADOS Y CRITERIOS DE PUREZA DE LOS MISMOS

Resulta difícil definir en análisis lo que se entiende por pureza de un reactivo de manera unívoca, ya que según se atienda al tipo de técnica o al punto de vista científico utilizados para derivar tal definición, los resultados pueden diferir bastante de los obtenidos por otro procedimiento o con otra mentalidad intrínsecamente apropiados, en principio, para establecer tal criterio. El ideal sería conseguir la realización de síntesis, que condujesen a la obtención de productos cuyo análisis elemental, elemento por elemento, concordase con los valores teóricos con gran exactitud, cuyo punto de fusión fuese perfectamente



definido, cuya purificación para eliminar productos secundarios de reacción fuese perfecta (no detección de tales sustancias por métodos físicos o físico-químicos), cuya síntesis idónea fuese perfectamente reproducible (en la práctica resulta casi siempre difícil saber hasta qué punto influyen en último término las diversas variables experimentales), etc.

Por otra parte, el investigador que se dispone a realizar un estudio físico-químico sobre la composición y constantes de inestabilidad de los complejos formados por un determinado elemento con un nuevo reactivo orgánico, de tipo concretamente metalocrómico, se dá por satisfecho, en general, con la comprobación de que los resultados del análisis elemental se aproximan suficientemente a los valores teóricos, a pesar de que con frecuencia se encuentran alusiones bibliográficas referentes a las variables características de un determinado reactivo derivadas, por supuesto, de un insuficiente conocimiento de todas sus propiedades. El investigador que pretende realizar un estudio analítico o físico-químico muy concreto, raramente acostumbra a dedicar excesiva atención y tiempo al estudio exhaustivo de las diversas propiedades del reactivo orgánico de partida, que constituye el único medio de poder llegar a definir tal producto suficientemente, ahorrándose así eventuales y previsibles sorpresas posteriormente.

La consideración de estas circunstancias nos ha inducido a alejar en la mayor medida posible todo "prejuicio de pureza anticipado" basado, por ejemplo, en los resultados inmediatos del análisis elemental, en el "aspecto físico" o en las propiedades físico-químicas inmediatas de los diversos productos sintetizados.

Por el contrario, hemos preferido dedicar gran amplitud a esta cuestión atacando el problema de la "pureza" en sus múltiples facetas, recurriendo al empleo de diferentes técnicas analíticas experimentales, con el fin de reunir elementos de juicio suficientes, que aunque nunca

aportarán la última certidumbre absoluta, sí proporcionarán un amplio margen de seguridad basado en la correlación de datos experimentales, para definir adecuada y comparativamente un concepto de acepciones tan versátiles y rebatibles cual es la "pureza" de un reactivo orgánico de estructura molecular complicada.

Tal estudio creemos que está especialmente justificado en el caso de unos reactivos como los arsenazos, que aunque muy utilizados en la práctica analítica, apenas han sido investigados en muchos de sus aspectos fundamentales.

#### 1.4.1. Determinación del arsénico elemental

=====

Comparativamente con lo que ocurre con el análisis de otros elementos en productos orgánicos, la bibliografía (42, 43) que existe referente a la determinación de arsénico puede decirse que es más bien exigua.

En todo caso, no ha sido posible hallar ninguna publicación dedicada específicamente a la resolución del problema que se nos presenta de la determinación del As elemental en compuestos del tipo de los arsenazos.

Por esta razón se ha ensayado en nuestro caso la aplicación del método descrito por Tuckerman y Colbs. (44), basado en la mineralización de la muestra por disolución cuidadosa de la misma en  $\text{ClO}_3\text{H}$  conc. en caliente. El elemento queda así oxidado a la forma  $\text{As}^{5+}$ , siendo posteriormente reducido a  $\text{As}^{3+}$ , previa neutralización de la solución de ataque y adición de  $\text{ClH}$ , por el  $\text{IH}$  que libera la adición de  $\text{I}^-$  a tal solución. El  $\text{I}_2$  que se produce se descarga con solución no titulada de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  hasta conseguir la reacción de todo el  $\text{I}_2$  liberado, controlando el punto final con el indicador almidón. A continuación se añade un exceso de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  volviendo a reoxidar el  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ , por valoración con solución de iodo titulada.

El  $\text{ClO}_3\text{H}$  empleado, se preparó según el método de Strickland y Maloney (45) por reacción de cantidades estequiométricas de  $\text{ClO}_3\text{K}$  (solución saturada a ebullición) y  $\text{ClO}_4\text{H}$  70%. Las soluciones de  $\text{ClO}_3\text{H}$  obtenidas en dos operaciones diferentes mostraron aspecto incoloro, estando su densidad comprendida entre 1,268 y 1,269 (20-22°C) y se almacenaron en un refrigerador en frasco de vidrio esmerilado de color topacio. En un caso particular se preparó una partida de  $\text{ClO}_3\text{H}$  por concentración de una solución comercial diluida "B.D.H." ( $d = 1,12$ ) en desecador a vacío (0,1-0,01 mm Hg) sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. Este método de preparación resultó muy tedioso, mostrándose el ácido concentrado ( $d = 1,286$  a 20°C), así obtenido, menos apropiado para los fines perseguidos que el de fabricación propia.

#### 1.4.1.1 Detalles experimentales del método seguido

Se trataron muestras de los arsenazos, de peso comprendido entre 16-41 mg, con 10 ml de  $\text{ClO}_3\text{H}$  conc. en matraces Erlenmeyer esmerilados de 250 ml calentando 4 horas sobre placa de calefacción hasta humos de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Las muestras se atacaron cuantitativamente en todos los casos en que se empleó el  $\text{ClO}_3\text{H}$  preparado por nosotros, obteniéndose soluciones incoloras y perfectamente transparentes sin quedar residuo alguno intactado. Sin embargo, cuando el ataque de las muestras se realizó empleando el  $\text{ClO}_3\text{H}$  preparado por concentración a vacío de la solución comercial, concluido el ataque se observó la presencia sistemática de un pequeño residuo constituido por gránulos blanquecinos o transparentes al que se atribuyó la obtención de ciertos resultados analíticos sistemáticamente muy bajos con respecto a los valores teóricos. El residuo en cuestión se intentó disolver recurriendo a varias modificaciones en el método de ataque: incremento del  $\text{ClO}_3\text{H}$  añadido hasta 20 ml; empleo de una mezcla de 10 ml  $\text{ClO}_3\text{H}$  y 5 ml  $\text{ClO}_4\text{H}$  al 70%; adición de 5 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. y 5 ml  $\text{ClO}_4\text{H}$  70% calentando directamente sobre mechero Mecker; empleo de una mezcla constituida por 5 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. 5 ml  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. y 5 ml  $\text{ClO}_4\text{H}$  70%, calentando también directamente sobre mechero Mecker. En resumen, en

ningún caso se logró disolver el pequeño residuo de ataque observado, razón por la que se desistió del ulterior empleo de esta partida de  $\text{ClO}_3\text{H}$ .

El pequeño volumen de la solución ácida así obtenida se diluyó, una vez fría, con unos mililitros de  $\text{H}_2\text{O}$  se alcalinizó débilmente con  $\text{NaOH}$  10% (fenolftaleína), neutralizándose a continuación por adición de  $\text{ClH}$  6N gota a gota. A la solución así neutralizada se le añadieron 25 ml de  $\text{ClH}$  1N y una pequeña cantidad de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  (100-200 mg) con objeto de eliminar por desplazamiento posibles trazas de  $\text{O}_2$  disuelto, susceptibles de oxidar algo del IK a añadir a continuación. Se añadió entonces 1 g de IK, se tapó el matraz, se agitó para disolver el IK y se colocó sobre un baño de vapor de agua durante 15-30 min. (desaparición total del IK sólido). El  $\text{I}_2$  liberado se eliminó por adición cuidadosa de una solución 0,01N de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ , añadiendo 2 ml de solución de almidón hacia el final de la reacción, continuando la adición de tiosulfato hasta conseguir la decoloración total de la solución. A continuación se añadieron 15 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  en pequeñas porciones con el fin de neutralizar todo el  $\text{ClH}$ , garantizando la presencia de un gran exceso de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  sin disolver (como la valoración con iodo libera protones es preciso disponer de una gran reserva de bicarbonato), valorando acto seguido con solución 0,01N de iodo recientemente titulada frente a  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Hacia el final de la reacción se añadieron 4 ml de solución indicador de almidón, continuando la adición de solución valorante, a intervalos cada vez más diferidos, hasta conseguir la persistencia del color azul que garantiza la consecución del punto final verdadero.

El blanco de cada determinación ascendió a unos 0,05 ml de solución 0,01N de iodo.

Se emplearon como sustancia "patrón", para comprobar la marcha del método, dos muestras diferentes de ácido o-arsanílico "organic analytical standard B.D.H."

T A B L A I V

Determinación de arsénico elemental en los bisdiazarsenazos preparados.

Producto	As hallado (%)	$\bar{x}$ (%)	s (%)	$st/\sqrt{N}$ (%)	$\bar{x} \pm st/\sqrt{N}$ (%)	As teórico (%)
ácido o-arsanílico	33,01; 34,71; 34,12; 33,85 33,91; 33,62; 33,04; 33,12 33,19	33,62	0,58	0,45	$33,62 \pm 0,45$	34,51
II	17,99; 17,95; 18,02; 18,39 18,00	18,07	0,18	0,22	$18,07 \pm 0,22$	19,30
III	18,75; 18,60; 17,91; 18,72 17,87; 17,43; 17,52	18,11	0,57	0,52	$18,11 \pm 0,52$	19,30
IV	20,38; 20,37; 19,72; 19,99 20,99	20,29	0,48	0,59	$20,29 \pm 0,59$	19,30
V	19,58; 19,60; 19,78; 20,01 19,99	19,79	0,21	0,25	$19,79 \pm 0,25$	19,30
VI	18,40; 18,65; 17,83; 17,91 18,15; 17,37; 17,69	18,00	0,43	0,40	$18,00 \pm 0,40$	19,30
VII	18,61; 17,72; 18,45; 17,48 18,57; 18,53	18,23	0,49	0,52	$18,23 \pm 0,52$	19,30
IX	17,78; 17,58; 17,66; 17,54	17,64	0,18	0,28	$17,64 \pm 0,28$	19,30
X	17,49; 17,68; 17,17; 17,42 17,49	17,45	0,18	0,23	$17,45 \pm 0,23$	19,30

En la Tabla IV se resumen todos los resultados obtenidos en los análisis efectuados incluyendo, además, una estimación de los resultados más representativos de la precisión del método, calculados mediante métodos estadísticos ordinarios (46). Todos los datos calculados se refieren a un nivel de probabilidad del 95%.

#### 1.4.2 Determinación de nitrógeno elemental =====

En la bibliografía se encuentran abundantes referencias (42, 43) sobre la determinación de nitrógeno elemental en sustancias orgánicas. Sin embargo, no ha sido posible hallar un método desarrollado específicamente para la determinación de nitrógeno en arsenazos. Por esta razón, después de comprobar que el método Dumas no era directamente aplicable a nuestras muestras, por suministrar resultados sistemáticamente muy bajos<sup>(\*)</sup>, nos decidimos a probar la aplicabilidad del método Kjeldahl clásico, según la modificación normalizada de Ogg (47), a la determinación del nitrógeno en todos los bisdiazarsenazos sintetizados.

Por no dar resultados satisfactorios la aplicación directa del método según las normas de Ogg, se hizo preciso un estudio previo de las condiciones óptimas a seleccionar en nuestro caso, para que tal método resultase aplicable. Para tal fin, se han estudiado las diversas variables que influyen en el proceso de reducción previa de los grupos diazo, tipo y cantidad de catalizador necesarios para conseguir una Kjeldahlización satisfactoria, tiempo mínimo de digestión de la muestra, etc.

Las conclusiones obtenidas sirvieron para establecer la puesta a punto del método utilizado, que se detalla a continuación.

---

(\*) El intento de aplicación del método Dumas para el análisis elemental de nitrógeno en las diferentes muestras de nuestros arsenazos fué llevado a cabo por el Dr. José Calderón, perteneciente a la Sección de Microanálisis Orgánico del Instituto "Alonso Barba" del C.S.I.C.

#### 1.4.2.1 Detalles experimentales del método utilizado

Se pesan 15-40 mg del producto a analizar en una microcápsula de vidrio Pyrex, transfiriendo al concluir la pesada la muestra y el portamuestras a un matraz Kjeldahl de 100 ml, evitándose así pérdidas de muestra en la transferencia, ya que las variables características de adherencia observadas de unas muestras a otras hicieron aconsejable observar tal procedimiento. Se añaden entonces 0,6 ml de ácido fórmico 98-100%, 0,6 ml de ClH conc. y se calienta en baño maría durante 15-30 minutos añadiendo entonces una punta de espátula ( $\sim$  50-60 mg) de Zn en polvo y agitando a continuación enérgicamente durante medio minuto. La adición de la misma cantidad de Zn se repite otras cuatro veces agitando vigorosamente en la forma descrita entre cada nueva adición de cinc hasta conseguir la decoloración total de la muestra, o hasta que su decoloración ya no progrese más.

Se coloca entonces nuevamente el matraz sobre baño maría otros 15-30 minutos, después de lo cual se retira el mismo del baño, añadiendo a continuación 150 mg de hierro reducido, 0,3 ml de etanol absoluto y 0,6 ml de ClH conc. agitando nuevamente entonces el contenido del matraz en la forma descrita durante medio minuto. Se vuelve a colocar el matraz sobre el baño maría por espacio de 15-30 minutos y se añaden otros 0,6 ml de ClH conc., se agita enérgicamente y se reintegra el matraz al baño por el mismo espacio de tiempo. Esta operación se repetirá cuantas veces se precise hasta conseguir la total disolución tanto del Zn como del Fe añadidos.

Concluido el proceso de reducción descrito, cuya duración media es de unas dos horas, las soluciones se presentan grisáceas, quedando en algunos casos alguna ligera tonalidad rosada.

Se añaden entonces 3 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. cuidadosamente y agitando enérgicamente, seguidos por la adición de los componentes del catalizador constituido por 2 g de  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , 50 mg de HgO (amarillo) y 25 mg de se-

lonio en polvo por muestra a atacar. Se añaden, llegado este punto, otros 3 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dejándolo resbalar por las paredes del matraz, con objeto de arrastrar los productos sólidos del catalizador adheridos a las paredes, agitando enérgicamente a continuación para conseguir la homogeneización de todos los productos. Se calienta entonces con precaución y en vitrina de humos directamente sobre una llama de mechero poco calorífica con el fin de expulsar todo el  $\text{ClH}$  en exceso, sin que se produzcan desbordamientos de la mezcla reaccionante, ya que se forma una voluminosa espuma viscosa y persistente, que tiende a rebosar a través del largo cuello del matraz Kjeldahl. A medida que la violenta evolución inicial de vapores va cediendo se incrementa gradualmente la temperatura de la llama hasta conseguir una ebullición tranquila del contenido, prolongándose entonces la calefacción hasta llegar a la producción de humos espesos de ácido sulfúrico.

Seguidamente, se colocan los matraces en posición muy inclinada sobre una batería de digestión calentada a gas o sobre unidades individuales de calefacción eléctrica, continuando la ebullición de la mezcla durante una hora. Se dejan enfriar los matraces y se transfiere su contenido a un aparato de destilación Kjeldahl de partes esmeriladas, mediante la adición (cuidadosa al principio) de varias pequeñas porciones de agua, calentando a ebullición y agitando para disolver el residuo; proceso que se repite 3-4 veces hasta conseguir la transferencia cuantitativa de las muestras. La realización de tal transferencia puede evitarse empleando un aparato que permita adaptar el matraz Kjeldahl directamente al aparato de destilación mediante el correspondiente juego de bocas esmeriladas.

El extremo del aparato de destilación se sumerge en un vaso de precipitados de 50 ml conteniendo 10 ml de  $\text{HCl}$  0,02N titulado, al que se añaden 4 gotas de indicador mixto rojo de metilo-verde de bromocresol,



preparado según se detalla en otro lugar (48). Una vez colocado el conjunto en disposición de trabajo se procede a la adición cuidadosa, resbalando por las paredes del tubo "ad hoc", de 15 ml de una solución de NaOH saturada conteniendo  $S_2O_3Na_2$  al 8%, cerrando rápidamente el orificio de entrada de la mezcla para evitar pérdidas por proyección, ya que la reacción inicial producida al mezclarse la solución añadida con el contenido del matraz (diluido a unos 30 ml con agua destilada) es, en general, muy violenta.

Se dejó pasar entonces vapor de agua a través de la mezcla hasta duplicar aproximadamente el volumen de líquido presente inicialmente en el vaso colector, valorando acto seguido con NaOH 0,02N titulada.

El blanco de reactivos intrínseco al método detallado ascendió a 0,70-0,80 ml de NaOH, 0,02N, correspondiendo aproximadamente la mitad de este blanco al blanco propio de viraje del indicador visual añadido.

Como sustancia "patrón", para comprobar la marcha del método descrito, se empleó una muestra de hidroxiazobenceno "B.D.H."

En la Tabla V se recogen los datos analíticos obtenidos para todas las muestras de los bisdiazarsenazos sintetizados, incluyendo además los resultados obtenidos para las magnitudes más características de la precisión del método, calculados sometiendo los resultados experimentales a un tratamiento estadístico ordinario (46). También en este caso, los resultados estadísticos se refieren a un nivel de probabilidad del 95%.

Ha podido comprobarse que los valores hallados para la desviación típica (s), que están comprendidos entre 0,10-0,36% concuerdan bastante satisfactoriamente con los valores medios informados por Ogg (47), como resultado de su ensayo cooperativo interlaboratorios obtenido por elaboración de los datos suministrados por 18 analistas diferentes, obtenidos por aplicación de su normalizado sobre las mismas muestras problema.

T A B L A V

Determinación de nitrógeno elemental en los bisdiazarsenazos preparados.

Producto	N hallado (%)	$\bar{x}$ (%)	s (%)	$st/\sqrt{N}$ (%)	$\bar{x} \pm st/\sqrt{N}$ (%)	N teórico (%)
Hidroxidiazobenceno	14,72; 14,05; 14,53; 14,08 14,17; 13,83; 14,46; 13,55 14,20	14,18	0,36	0,28	$14,18 \pm 0,28$	14,13
II	7,03; 6,95; 7,01; 6,75; 6,99 7,01; 7,24; 6,80; 7,16; 6,93	6,99	0,15	0,10	$6,99 \pm 0,10$	7,22
III	5,86; 6,43; 6,07; 6,01; 6,06 5,52; 5,82	5,97	0,28	0,26	$5,97 \pm 0,26$	7,22
IV	5,16; 5,43; 5,03; 5,65; 5,85 5,67	5,47	0,11	0,12	$5,47 \pm 0,12$	7,22
V	5,19; 5,26; 5,16; 5,45; 5,17	5,25	0,12	0,15	$5,25 \pm 0,15$	7,22
VI	6,37; 6,70; 6,54; 6,84; 6,95 6,48; 6,66	6,65	0,20	0,19	$6,65 \pm 0,19$	7,22
VII	6,82; 7,48; 7,03; 6,75; 7,48 7,16; 6,80; 7,28; 7,08; 6,81	7,07	0,28	0,20	$7,07 \pm 0,20$	7,22
IX	7,10; 7,09; 6,92; 7,09; 7,10 7,05; 6,87; 6,90; 6,83; 7,55 7,61; 7,13; 7,26; 6,89; 7,73 7,29; 6,70; 6,99; 7,18	7,12	0,27	0,13	$7,12 \pm 0,13$	7,22
X	6,83; 6,30; 6,90; 6,60; 6,32 6,34	6,62	0,32	0,29	$6,62 \pm 0,29$	7,22

1.4.2.2 Observaciones realizadas en la puesta a punto y aplicación del método

a) Al iniciar el proceso de reducción previa de los arsenazos no es conveniente añadir más de las cantidades de ácido fórmico y ClH especificadas, pues de lo contrario el ataque del Zn a añadir posteriormente es demasiado rápido, de donde puede derivarse una reducción incompleta.

b) A partir de la tercera adición de Zn comienza a observarse una clara decoloración. Concluida la última adición de Zn el contenido del matraz ya debe mostrarse muy decolorado. En caso contrario es preciso reiterar el tratamiento.

c) Concluido el proceso de reducción completo, el hidroxiazobenceno y los "p-arsenazo III" más puros (productos II, VI y VII, Tabla II) se presentaron prácticamente incoloros exhibiendo, a lo sumo, una débil tonalidad amarillenta. En cambio, con los productos degradados térmicamente (III, IV y V, Tabla II) no se consiguieron soluciones transparentes sino suspensiones grisáceas. Sin embargo, los productos degradados se han mostrado aparentemente como mucho más fácilmente reducibles que los correspondientes productos no degradados.

El "arsenazo III" parece ser más difícil de reducir que su isómero "p-arsenazo III", pues solo en contados casos, pese a extremar el proceso reductor, ha sido posible obtener soluciones totalmente decoloradas. En general, se observa la persistencia de una ligera coloración rosada.

El colorante más fácil de reducir ha sido el producto degradado III (Tabla II).

d) La lenta cinética observada para el proceso de reducción previa parece derivarse del hecho de que el mismo transcurra en fase heterogénea, ya que todos los colorantes analizados son muy poco solubles en la mezcla ácido fórmico-ClH utilizada como medio reductor, quedando abundante fase sólida del colorante sin disolver, precisándose por esta cau-

sa acelerar tal proceso mediante agitación reiterada y adiciones múltiples de Zn y Fe en pequeñas porciones.

e) Es imprescindible realizar el tratamiento térmico y de flameado previo a la Kjeldahlización a la llama del mechero de la manera indicada, pues en otro caso pueden producirse pérdidas importantes de producto. A medida que decae la evolución gaseosa (con la consiguiente producción de grandes burbujas) se va aumentando la intensidad de la llama. Se observa, en seguida, un paulatino oscurecimiento, adquiriendo la mezcla un color rojizo o violeta progresivo, al tiempo que aumenta ostensiblemente la viscosidad del contenido, hasta que cesa totalmente la producción de burbujas. A continuación, el contenido se vuelve negrozco y por último, aumentando la intensidad de la llama y coincidiendo con la aparición de humos espesos de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , queda un producto amarillo, que pasa a blanco al enfriarse y solidificarse. Llegado este punto, la muestra está lista para continuar el proceso de Kjeldahlización en una batería de digestión durante una hora, manteniendo el matraz en posición muy inclinada para evitar pérdidas por proyección.

f) Si la reducción previa con Zn y Fe ha sido insatisfactoria, el proceso de flameado previo a la digestión transcurre de manera distinta, no obteniéndose un residuo amarillo al llegar a humos de sulfúrico sino incoloro, que se vuelve blanco igualmente al enfriarse. Tales muestras no suelen contener nitrógeno, como puede comprobarse en la destilación subsiguiente, sino que probablemente éste ya se ha desprendido previamente en forma de  $\text{N}_2$  por la acción del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

g) Los matraces Kjeldahl no deben lavarse con detergentes sulfonados, pues suelen quedar adheridos pequeños residuos que dan lugar a blancos del método muy elevados y poco reproducibles. El empleo de la mezcla crómica constituye la mejor solución para el lavado del material.

h) Los blancos de reactivos son superiores a los del método normalizado por Ogg, debido a haberse empleado cantidades de los mismos

considerablemente mayores. Incluso, en algunos casos, ha habido necesidad de emplear cantidades de reactivos mayores a las especificadas, como consecuencia de la obtención de reducciones previas insatisfactorias.

i) El estado de división del Zn pulverulento parece influir bastante sobre la rapidez y la extensión del proceso de reducción. Hemos realizado pruebas con dos tipos de cinc en polvo cuyo grado de división difería marcadamente de uno a otro a simple vista. Los mejores resultados se han obtenido con el cinc más fino cuya superficie específica ~~de-~~terminada por el método de adsorción de nitrógeno a baja temperatura-<sup>(\*)</sup> ascendió a 11,5 m<sup>2</sup>/g, mientras que la otra muestra solamente dió una superficie específica de 3,4 m<sup>2</sup>/g.

#### 1.4.3 Otros análisis =====

Ante la imposibilidad de llevar a cabo la determinación de C y H en los productos obtenidos, por carecer de instrumental y métodos apropiados<sup>(\*\*)</sup>, (debido a las dificultades que plantean tales determinaciones por métodos clásicos en productos arsenicales, derivadas del envenenamiento de los catalizadores por el As) se dedicó especial atención a las determinaciones de As y N, según se ha expuesto en detalles en los epígrafes precedentes. Así pues, los datos analíticos incluídos en las Tablas IV y V han de considerarse como los más representativos y de mayor garantía, por lo que se refiere al análisis químico de todos los arsenazos sintetizados.

---

(\*) Las determinaciones de la superficie específica del cinc fueron realizadas por D. José Antonio Alonso Folgueras, perteneciente a la División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear.

(\*\*) La realización de tales determinaciones fué encomendada al Dr. José Calderón, ya citado anteriormente.

No obstante, se consideró conveniente analizar también el contenido en Na y Ca en dichos productos.

El análisis de Na y Ca tiene interés en relación con los métodos de síntesis y purificación seguidos en la preparación de los productos, con objeto de saber hasta qué punto se han obtenido las formas "ácido puro" de los diferentes colorantes, mediante la aplicación de la técnica de cambio iónico. Estos análisis se hicieron por fotometría de llama<sup>(\*)</sup> empleando soluciones de 1,000 mg de colorante/ml. En la Tabla VI se incluyen a efectos comparativos los datos en cuestión, referentes a los arsenazos más puros (no degradados térmicamente) antes y después de ser sometidos al proceso de purificación por cambio iónico, según se expuso en 1.3.4.

T A B L A   V I

Determinación de Na y Ca en los bisdiazarsenazos preparados.

Producto	Antes de la purificación por cambio iónico		Después de la purificación por cambio iónico	
	% Na	% Ca	% Na	% Ca
II	3,50	< 0,07	0,020	< 0,07
VI	4,87	< 0,07	0,020	< 0,07
VII	3,95	< 0,07	0,070	< 0,07
IX	11,2	1,65	0,025	< 0,07
X	2,10	1,05	0,025	< 0,07

(\*) Las determinaciones de Na y Ca por fotometría de llama fueron realizadas por el Dr. Ricardo Parellada Bellod, perteneciente a la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear.

El estudio de estos datos permite concluir que la permutación iónica de Na y Ca por el hidrógeno ha sido prácticamente cuantitativa, lo que justifica la adopción del método de cambio iónico empleado para la obtención de las formas "ácido puro" de los colorantes.

#### 1.4.4 Puntos de fusión =====

Se ha ensayado la determinación de los puntos de fusión de los productos obtenidos introduciendo muestras de los mismos en tubos capilares, que se han calentado en un tubo de Thiele lleno de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. Ha podido observarse que ninguno de los productos funde, sino que todos comienzan a reblandecerse y a descomponerse con sublimación parcial a partir de  $300^\circ\text{C}$ , progresando la descomposición rápidamente en el intervalo  $300-425^\circ\text{C}$ , según evidencia el análisis de algunas termogravimetrías realizadas. Incluso en condiciones de alto vacío no tiene lugar fusión alguna por calentamiento hasta  $360^\circ$ , habiéndose observado únicamente un ligero reblandecimiento del producto, sublimando pequeñas porciones blanquecinas o grisáceas del mismo en las partes frías del aparato de sublimación utilizado.

Tales resultados no puede decirse que sean sorprendentes teniendo en cuenta el elevado peso molecular y la complejidad propia de las moléculas de los bisdiazarsenazos.

#### 1.4.5 Valoración alcalimétrica por potenciometría de los bis- ===== diazarsenazos. =====

En la fig. 6 se reproducen las curvas de valoración potenciométrica con  $\text{NaOH}$  0.1 N, correspondientes a todos los productos sintetizados, que han sido agrupados atendiendo a sus analogías y diferencias fundamentales: "p-arsenazos III" más puros (fig. 6-I), "p-arsenazos III" térmicamente degradados (fig. 6-II) y arsenazos III (fig. 6-III). En todos los casos se observa la presencia de dos puntos de equivalencia netamente diferenciados, especialmente el primero.

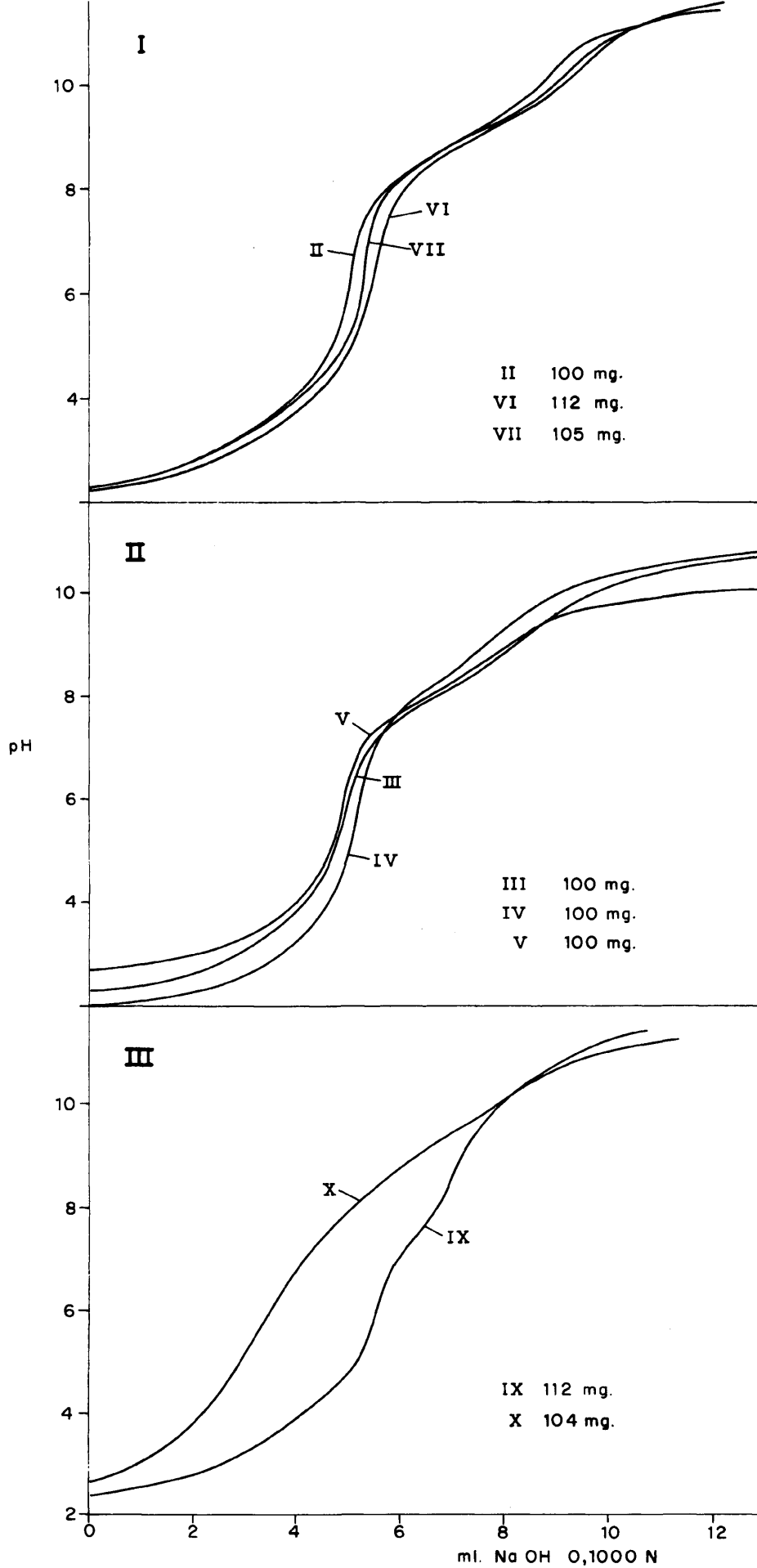


FIG. 6. — VALORACION ALCALIMETRICA POR POTENCIOMETRIA DE LOS BISDIAZOARSENAZOS SINTETIZADOS.



Para los "p-arsenazos III" más puros (productos y curvas II, VI y VII) el primer punto de equivalencia ( $\text{pH} = 6,5-6,7$ ) corresponde a la valoración de cuatro de los ocho grupos ácidos de la molécula, mientras que el segundo punto de equivalencia ( $\text{pH} = 9,1-9,4$ ) corresponde a la valoración adicional de otros dos grupos ácidos, siendo imposible apreciar sobre las curvas de valoración ningún indicio correspondiente a la valoración de los dos últimos grupos ácidos, debido a los elevados valores de las magnitudes  $\text{pK}_2$  y  $\text{pK}_1$ .

En contra de todas las provisiones, las curvas de valoración potenciométrica de los "p-arsenazo III" térmicamente degradados (productos y curvas III, IV y V) se muestran muy similares a las obtenidas para los "p-arsenazo III" más puros, pese a que el primer punto de equivalencia se produce a  $\text{pH}$  más bajo ( $5,6-5,8$ ). Las valoraciones de los "p-arsenazo III" degradados no se han realizado directamente sobre el producto sólido suspendido en agua (pues todos contienen abundantes residuos insolubles según se refirió en 1.3.5), sino que en cada caso se utilizó una porción alícuota de 100 ml, del sobrenadante de una solución acuosa en la que se pretendió disolver 1,000 g. de colorante/l. Así pues, teniendo en cuenta que el contenido real de colorante es en cada caso bastante inferior a los 100 mg reseñados en la fig. 6-II, es evidente que el consumo real de álcali/mol de colorante es considerablemente superior al obtenido para los "p-arsenazo III" más puros, lo que no puede explicarse de otro modo que admitiendo que el peso molecular "promedio" de los productos "degradados" es considerablemente inferior al del "p-arsenazo III" puro. Se tiene así una confirmación indirecta y cualitativa de las hipótesis esgrimidas para explicar el fenómeno de degradación térmica de los "p-arsenazo III" observado algunos casos, por causas insuficientemente esclarecidas (1.3.5). En resumen, las curvas de valoración III, IV y V no creemos que puedan relacionarse directamente con las del "p-ar-

senazo III", pose a su aparente similitud, sino que más bien debe tratarse de la valoración conjunta de proporciones variables del bisdiazarsenazo, monoarsenazo y posiblemente también de especies más sencillas no colorantes, originadas por el proceso de descomposición térmica del "p-arsenazo III" puro de partida.

Por lo que al arsenazo III se refiere (producto y curva IX), la valoración alcalimétrica muestra que también en este caso se valoran cuatro grupos ácidos en el primer punto de equivalencia ( $\text{pH} = 6,25$ ); sin embargo, el segundo punto de equivalencia no corresponde a la valoración de seis grupos ácidos como es el caso para el "p-arsenazo III", sino que el mismo se sitúa en el punto correspondiente a la valoración de cinco de tales grupos.

Generalizando el comportamiento protolítico de los isómeros estructurales "p-arsenazo III" y arsenazo III se concluye, que en el primer punto de equivalencia se valoran para ambos los cuatro grupos más ácidos (dos grupos sulfónicos y la primera etapa protolítica de dos grupos arsónicos), mientras que tales isómeros exhiben diferencias características por lo que al segundo punto de equivalencia se refiero.

Para el arsenazo III, lo más natural parece que lo que se valore en el segundo punto de equivalencia sea el primer grupo fenólico, mientras que en el caso del "p-arsenazo III" este punto es de difícil interpretación, debido a la alternativa que existe de que se valoren el primer grupo fenólico y la segunda etapa de disociación de un grupo arsónico, o de que sean valoradas sucesivamente las segundas etapas de disociación de ambos grupos arsónicos. En todo caso, puede excluirse "a priori" la posibilidad de valoración sucesiva de los dos grupos fenólicos, en razón a la gran estabilidad del quolato, que suponemos se origina entre ambos grupos al protolizarse uno de ellos, según se expuso anteriormente (1.2).

Así pues, queda perfectamente claro que la sustitución de los grupos arsónicos en las posiciones o,o'- y p,p'- de la estructura básica característica de los derivados del arsenazo III influye fundamentalmente sobre el carácter ácido de los grupos fenólicos, reflejándose tal influencia en los valores  $pK_4$  y  $pK_3$ , correspondientes a la quinta y sexta etapas de disociación protolítica del reactivo.

La curva X en la misma figura se refiere a una muestra de arsenazo III parcialmente degradada por efecto térmico, pudiendo aplicarse a este caso análogas consideraciones a lo referido en relación con los "p-arsenazo III" térmicamente degradados. Existe, sin embargo, una diferencia fundamental entre el comportamiento químico del arsenazo III y de los "p-arsenazo III" degradados térmicamente: mientras que los "p-arsenazo III" degradados se han mostrado totalmente inutilizables para fines analíticos (espectros de absorción modificados, falta de reaccionabilidad química, etc.) el arsenazo III considerado (producto X) se comporta exactamente igual en todo a como lo hace el arsenazo III puro (producto IX), con la única diferencia de que la solución del primero (sobrenadante también de una suspensión de 1,000 g/l) muestra una riqueza muy inferior de colorante.

Finalmente, las curvas representadas en la fig. 6 se han utilizado para calcular los porcentajes de riqueza de cada uno de los productos considerados, resumiéndose los resultados obtenidos en la Tabla VII. Por lo que respecta a los productos degradados térmicamente, tales resultados, que son ficticios, se han incluido únicamente con fines comparativos, para ilustrar adicionalmente lo ya expuesto.

## T A B L A V I I

Cálculo de los porcentajes de riqueza de los bisdiazarsenazos sintetizados, deducidos de sus curvas de valoración potenciométrica alcalimétrica.

Producto	mmoles <sup>¶</sup>	gasto de NaOH 0,1000 N		% riqueza	Observaciones
		teórico <sup>¶¶</sup>	hallado		
II	0,1295	0,518	0,500	96,5	
III	0,129	0,515	0,4875	94,7	( <del>¶¶¶</del> )
IV	0,129	0,515	0,5125	99,5	( <del>¶¶</del> )
V	0,129	0,515	0,475	92,2	( <del>¶¶¶</del> )
VI	0,144	0,550	0,576	104,7	
VII	0,135	0,540	0,525	97,2	
IX	0,144	0,576	0,5625	97,6	
X	0,129	0,515	0,325	63,1	( <del>¶¶¶</del> )

(¶) Referidos a la forma ácido libre (peso molecular = 776,37)

(~~¶¶~~) Calculado asumiendo la valoración de 4 grupos ácidos/mol de producto hasta el primer punto de equivalencia.

(~~¶¶¶~~) Porcentaje de riqueza ficticio por tratarse de la valoración de soluciones sobrenadantes de productos degradados térmicamente (residuos insolubles no valorados).

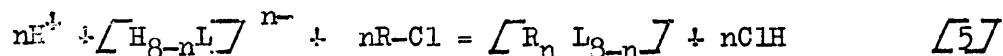
#### 1.4.6 Determinación por cambio iónico del número de grupos ionizados en solución acuosa.

Como complemento a la valoración potenciométrica de los productos sintetizados, pareció interesante proceder al estudio del número de grupos ionizados por mol de colorante en solución acuosa, recurriendo a la técnica de cambio iónico.

Para este fin, se llevó a cabo la fijación de muestras alíquotas de 50 ml conteniendo 1,000 mg de colorante/ml sobre un lecho de 8 mm de diámetro y 80 mm de altura de resina aniónica Dowex 21 K transformada

cuantitativamente a la forma cloruro, manteniendo una velocidad de flujo muy reducida ( $\sim 10$  ml/hr), con el fin de evitar toda posible fuga de producto al efluente. Las características de fijación de cada colorante por la resina variaron apreciablemente de unos casos a otros. Así, la solución del producto VII alcanzó un gradiente de fijación que se extendió aproximadamente hasta la mitad del lecho de resina, mientras que, el frente de fijación del producto VI progresó mucho más rápidamente, siendo necesario acoplar un lecho adicional de resina virgen de las mismas características, para evitar fugas de colorante al efluente. La solución del producto II mostró un avance intermedio entre los dos casos considerados, mientras que la solución del producto IX se fijó perfectamente en un dolgado estrato de resina (5-10 mm). Así pues, la afinidad de la resina por los distintos bisdiazarsenazos puede expresarse cualitativamente y en sentido decreciente en el orden IX > VII > II > VI, siendo curioso hacer notar, que este orden de fijación se corresponde cualitativamente con las características de mayor o menor pureza establecidas para dichos productos según distintos métodos (Tablas IV, V y VII). Concluida la fijación, se lavó la columna con agua destilada, recogiendo los lavados junto con el líquido ofluente y se valoró el líquido total colectado con NaOH 0,1000 N.

La reacción global investigada puede expresarse en la forma siguiente:



Así pues, la valoración alcalimétrica del líquido ofluente servirá para hallar el valor  $n$ , que suministrará una indicación muy aproximada sobre el número medio de grupos ionizados por mol de sustancia disuelta. Un método de cambio iónico muy similar al aquí descrito ha sido empleado independientemente por Libinson y Savitskaya (49), con el fin de determinar el peso equivalente de una serie de compuestos orgánicos, haciendo

uso de resinas catiónicas en formas hidrógeno o saturadas con diferentes cationes metálicos fácilmente valorables.

T A B L A V I I I

Determinación del número de grupos ionizados en solución acuosa por mol de bisdiazocarsonazo.

Producto	NaOH 0,1000 N (ml)		n	% riqueza <sup>(*)</sup>	Observaciones
	Hallados	Teóricos <sup>(*)</sup>			
II	2,57; 2,57; 2,64 2,64; 2,48	2,58	4,00	100	( <del>---</del> )
III	---	---	---	---	( <del>---</del> )
IV	---	---	---	---	( <del>---</del> )
V	---	---	---	---	( <del>---</del> )
VI	2,45; 2,49; 2,45	2,46	3,82	95,3	( <del>---</del> )
VII	2,55; 2,55; 2,54 2,54; 2,49; 2,48 2,57; 2,54	2,53	3,92	98,1	( <del>---</del> )
IX	2,90; 2,85; 2,90 2,90	2,86	4,44	111	( <del>---</del> )
X	2,10; 2,06	2,08	3,23	90,5	( <del>---</del> )

(\*) Calculado sobre la base de la valoración de 4 grupos ácidos por mol de producto.

(~~---~~) Se obtuvo una solución efluente perfectamente incolora.

(~~---~~) Se produjo una fuga rápida de colorante al efluente, que imposibilitó su valoración.

En la Tabla VIII se resumen los resultados obtenidos por aplicación de éste método a todos los productos sintetizados. Los valores hallados, que son todos muy próximos a los teóricos, suponiendo que se disocian 4 de los 8 protones del reactivo, han sido utilizados para calcular el porcentaje de riqueza en colorante de cada producto analizado,

aún cuando el método no pueda considerarse absolutamente riguroso para tal fin. Sin embargo, resulta sumamente interesante la comparación de los resultados obtenidos por este método con los hallados por valoración potenciométrica de los productos (Tabla VII), siendo obvia la validez fundamental de las suposiciones realizadas en cada caso, a la vista de la gran semejanza de los valores observada en la mayoría de los casos.

El análisis de esta tabla confirma, una vez más, la validez fundamental de varias de las suposiciones anteriormente expuestas:

a) La muestra IX (arsenazo III más puro) arroja un porcentaje de riqueza superior al teórico debido a que se ionizan algo más de 4 grupos ácidos/mol, probablemente como consecuencia del incremento de acidez inducido en el grupo fenólico por la sustitución o-o'- de los grupos arsónicos.

b) Se confirma para las muestras III, IV y V ("p-arsenazo III" degradados) que se trata de productos distintos del original del que se derivan ("p-arsenazo III"), apoyando la argumentación aducida anteriormente, en relación con las curvas de valoración potenciométrica de los mismos.

c) Como ya se indicó en otro lugar, el producto X parece ser más bien un "arsenazo III" impurificado que "degradado", pues aparte de conservar todas las propiedades químicas del mismo, su fijación en la resina fué inmejorable. Sin embargo, es posible que el porcentaje de riqueza calculado para dicho producto sea más elevado que el real, como consecuencia de la valoración conjunta de alguna impureza de características ácidas, de más bajo peso molecular. En todo caso, la mayor discrepancia observada por comparación de las tablas VII y VIII, se observa precisamente para este producto.

Finalmente, merece la pena referirse en este lugar a una curiosa e importante observación constatada sistemáticamente para todas las soluciones de colorantes estudiadas, consistente en un lento y progresivo

decrecimiento del valor  $\underline{n}$  para cada producto, en función del tiempo de envejecimiento de las soluciones-madre de los colorantes. La repetición exacta del proceso experimental de cambio iónico descrito en estas líneas, manteniendo en todo idénticas las condiciones experimentales para el caso de los productos "p-arsenazo III" más puros (II, VI y VII), mediante un intervalo de tiempo de 10 meses entre ambas series de experimentos, arrojó en todos los casos un consumo sistemáticamente inferior de NaOH al proceder a la valoración de las soluciones efluyentes, equivalente a una disminución del valor  $\underline{n}$  del orden de 0,25 sobre los valores medios consignados en la Tabla VIII. Este importante descenso de tal valor lo atribuimos a la acción de un lento proceso de oxidación fenólica, que se traduce en una progresiva disminución del número de grupos ácidos protolizables por mol de reactivo. También como causa muy probable a la que poder atribuir dicha variación del valor  $\underline{n}$  con el tiempo puede aducirse el lento desplazamiento del estado inicial de los equilibrios de interconversión, establecidos entre los diferentes isómeros geométricos del "p-arsenazo III", cuestión ésta que será objeto de un detenido análisis posteriormente (1.5).

1.4.7 Estudio espectrofotométrico en las zonas visibles y ultravioleta del espectro.

Se estudiaron las características espectrofotométricas en las zonas visible y ultravioleta del espectro de los reactivos sintetizados en solución acuosa, midiendo en todos los casos la absorbancia de soluciones de 20 mg de colorante/l frente a un blanco de agua destilada. En la fig. 7 se resume el estudio efectuado para las 5 muestras de "p-arsenazo III" sintetizadas, mientras que los resultados correspondientes a las dos muestras de arsenazo III preparadas se recogen en la fig. 8.

El "p-arsenazo III" puro muestra dos máximos de absorción en el visible (fig. 7-I, espectros II, VI y VII) localizados a 540 y 625 m $\mu$ ,



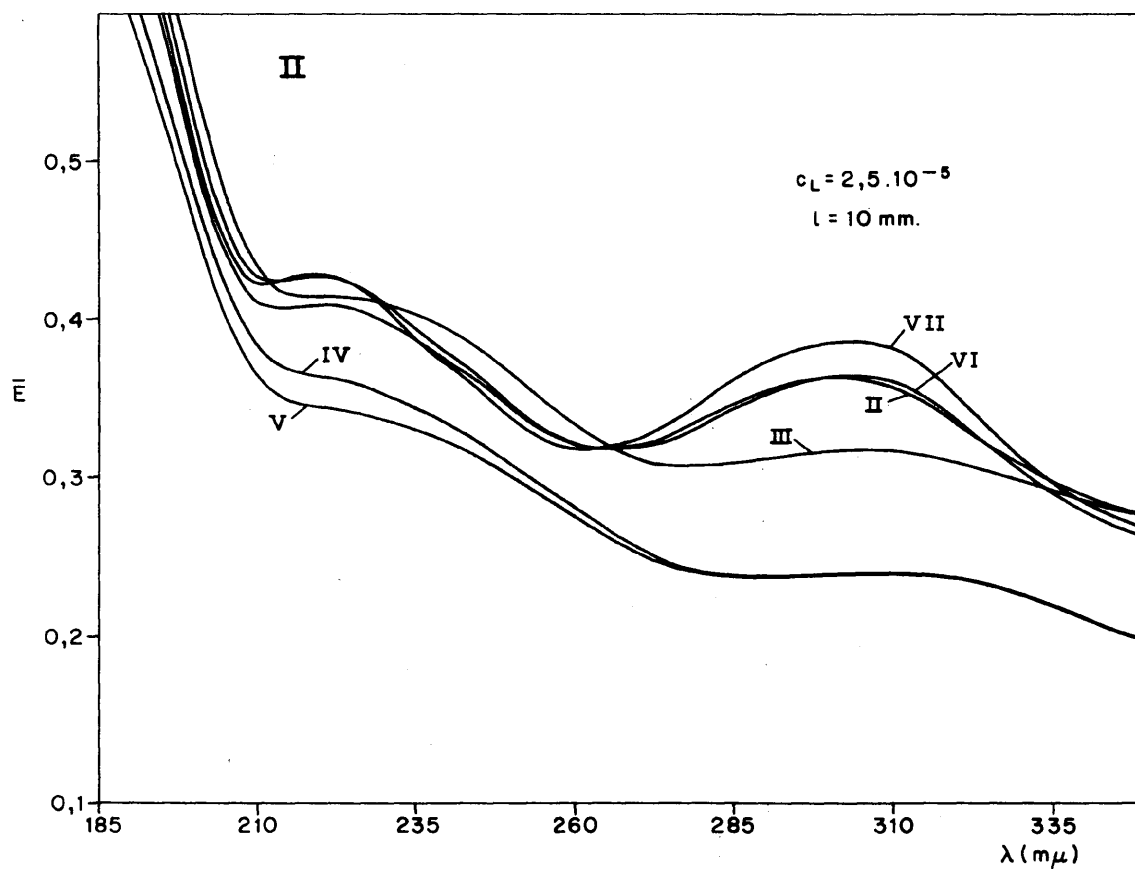
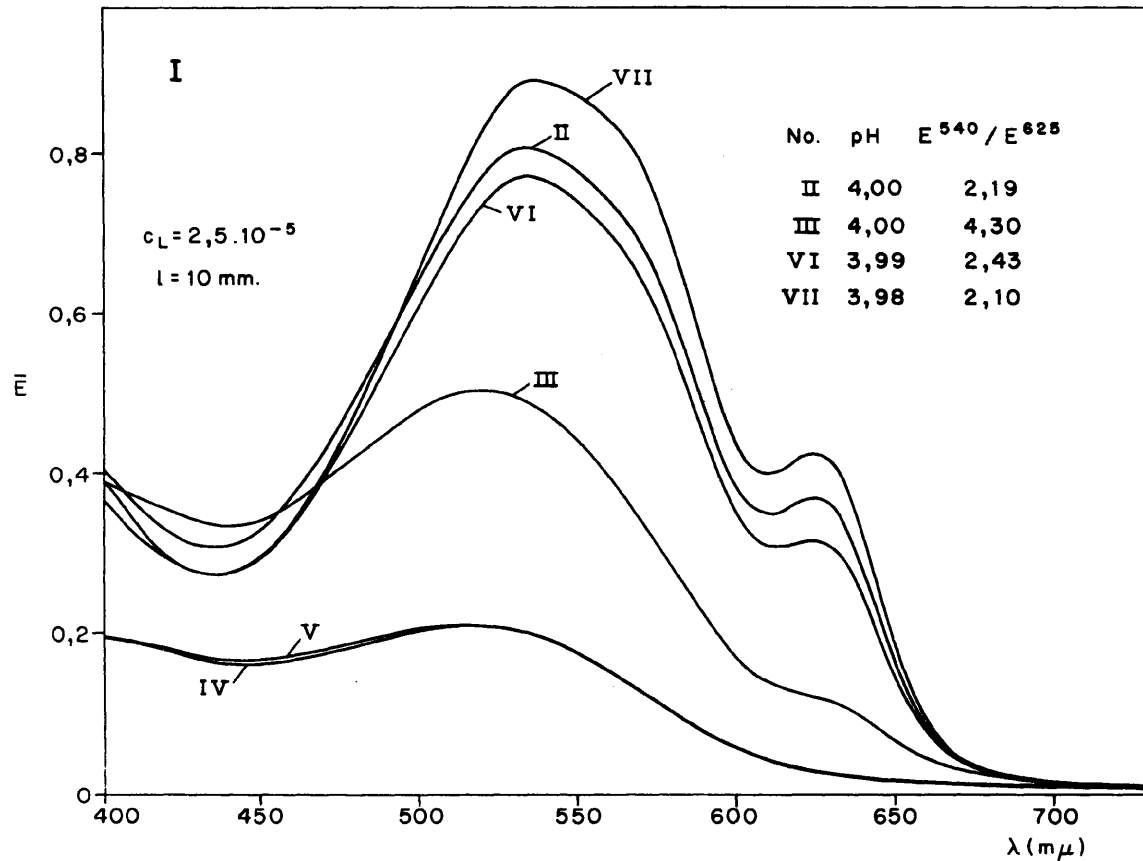


FIG. 7. — ESPECTROS DE ABSORCION VISIBLE (I) Y ULTRAVIOLETA (II) DE LOS PRODUCTOS "p-ARSENAZO III" SINTETIZADOS.

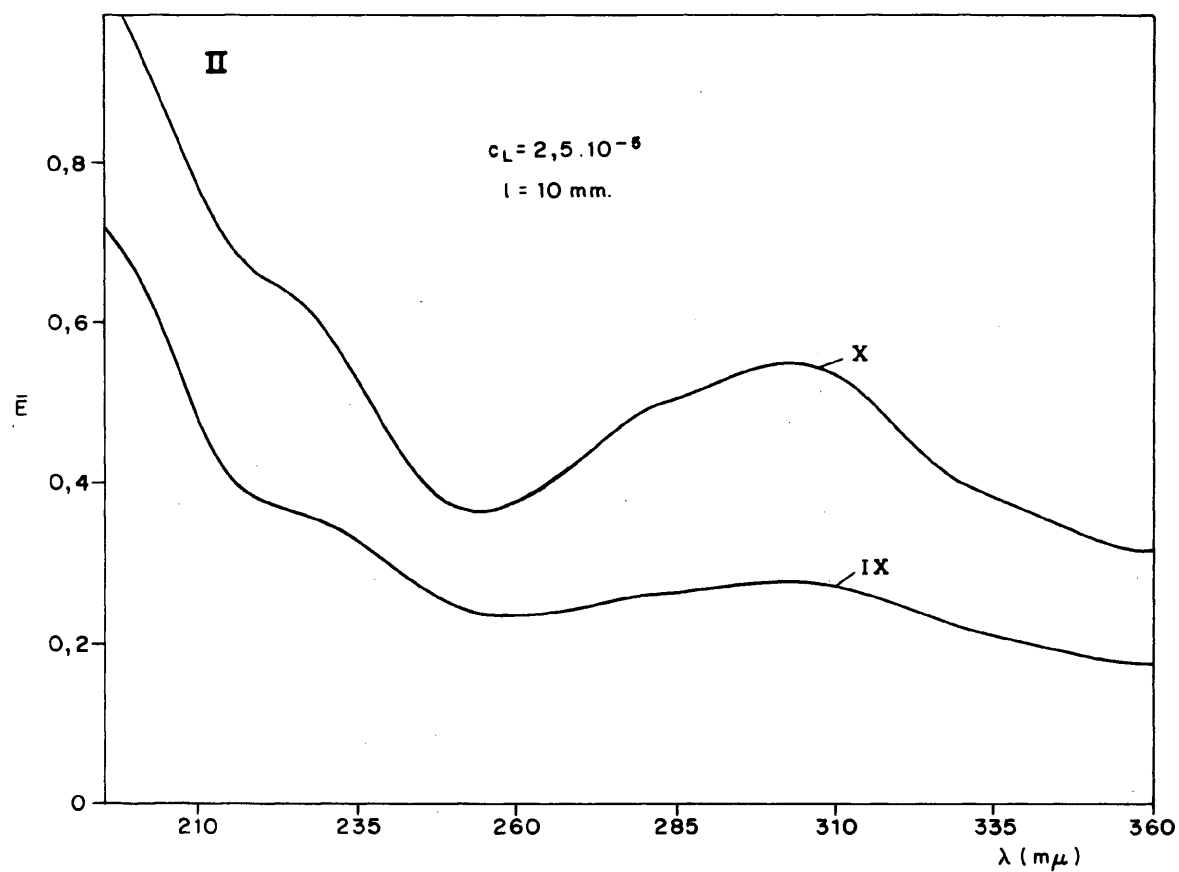
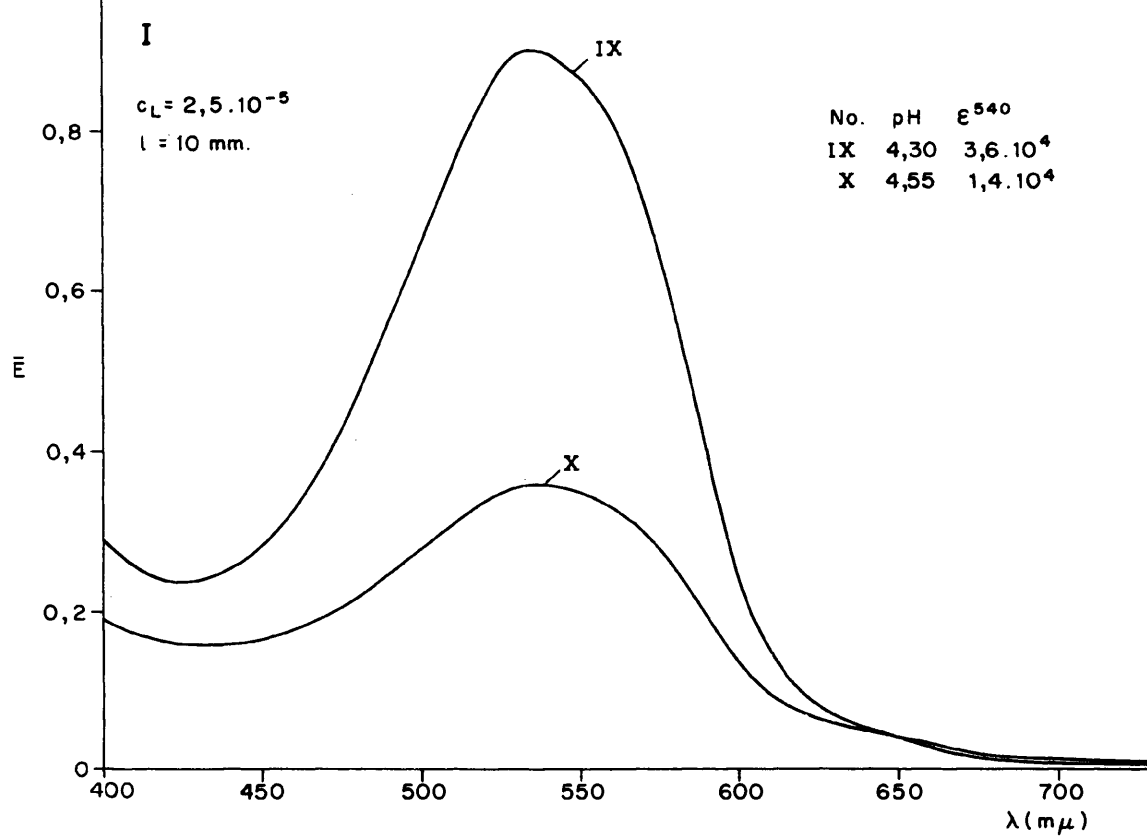


FIG. 8.—ESPECTROS DE ABSORCION VISIBLE (I) Y ULTRAVIOLETA (II) DE LOS PRODUCTOS "ARSENAZO III" SINTETIZADOS.

mientras que el arsenazo III solo muestra un máximo a 540 m $\mu$  (fig. 8-I, espectros IX y X).

Los "p-arsenazo III" térmicamente degradados no muestran más que un solo máximo desplazado hacia las 520 m $\mu$  (fig. 7-I, espectros III, IV y V) exhibiendo, además, una absorbancia considerablemente menor que los reactivos puros, tanto más reducida cuanto más degradado está el producto. Puede apreciarse fácilmente cómo el producto III corresponde a una fase de degradación intermedia entre los productos más puros (II, VI y VII) y los más intensamente degradados (IV y V).

Por lo que respecta al producto X, que constituye el arsenazo III menos puro, se observa que el mismo mantiene exactamente la misma forma del espectro correspondiente al producto más puro (IX), si bien su absorbancia es mucho menor, debido al elevado porcentaje de impurezas insolubles y solubles incoloras que el mismo parece contener.

El arsenazo III constituye actualmente un reactivo analítico de la máxima importancia, lo que no obsta para que sean muy contadas las firmas dedicadas a su producción, siendo además muy escasa la información de que se dispone referente a las propiedades espectrofotométricas del mismo.

No deja de llamar la atención el hecho de que la mayoría de las investigaciones publicadas haya sido realizada con reactivos de fabricación propia, pero aún es más sorprendente el que los diversos autores omitan sistemáticamente la inclusión de datos tan fundamentales como son los coeficientes de extinción molecular del reactivo, en función de las características de acidez del medio. Este estado de cosas resulta aún más paradójico considerando, en cambio, que son raros los autores que dejan de incluir datos referentes a los citados coeficientes para los complejos que forma el arsenazo III con diversos cationes metálicos.

No es raro el caso de que un determinado producto comercial denominado "arsenazo III" carezca totalmente de las propiedades caracterís-

ticas de este reactivo, como nos ocurrió con una muestra de la casa "Chomapol", cuyas propiedades espectrofotométricas y sus abundantes residuos insolubles nos permitieron catalogarlo rápidamente como un producto semejante a las muestras de "p-arsenazo III" más "degradadas térmicamente", sintetizadas por nosotros. Anomalías semejantes han sido advertidas también por Abbey (50) en diferentes preparados de arsenazo III. Pištůk y Colbs. (51) han realizado la comparación de las propiedades espectrofotométricas de cinco muestras de arsenazo III de diversas procedencias, habiendo hallado para las mismas valores de sus coeficientes de extinción molecular máximos comprendidos en un intervalo tan amplio como  $(1,52-9,8) \cdot 10^4$ . Si como es lógico suponer, la riqueza en arsenazo III de tales productos es función directa de tales coeficientes, existiendo la imposibilidad de discernir cuál es realmente el valor verdadero del mismo, correspondiente a una muestra absolutamente pura del reactivo, no pueden por menos de suscitarse serias dudas acerca de las estequiometrias de los complejos arsenazo III-metal referidas en la bibliografía, ya que en tales condiciones resulta prácticamente imposible conocer el título analítico verdadero de las soluciones de arsenazo III con las que se trabaja.

Los reactivos "arsenazo III" aquí descritos han mostrado valores  $\epsilon_{540}$  que ascienden a  $3,6 \cdot 10^4$  y a  $1,42 \cdot 10^4$  para las muestras IX y X, respectivamente. La riqueza en arsenazo III de tales productos ha sido establecida basándonos en los datos de diverso tipo acumulados como consecuencia de la realización del programa experimental descrito en opígrafos precedentes.

En las figs. 7-II y 8-II se reproducen los espectros de absorción en el ultravioleta, correspondientes a todos los productos obtenidos. Las muestras de "p-arsenazo III" más puras muestran anchos máximos de absorción a 305 y 220 m $\mu$ , a diferencia de los productos degradados, que muestran anchas bandas de absorción con máximos poco definidos. El "arsenazo III" solo muestra, en cambio, un máximo a 305 m $\mu$ . El estudio com-

parativo de los diferentes espectros ultravioleta permite realizar las mismas generalizaciones expuestas para el espectro visible. El espectro ultravioleta se muestra, sin embargo, menos apropiado que el visible para el estudio de las propiedades espectrofotométricas de los reactivos, debido a la mayor anchura de sus bandas de absorción y a los más reducidos valores de sus coeficientes de extinción molecular.

Volviendo ahora a los espectros visibles de las muestras de "p-arsenazo III" más puras (fig. 7-I, espectros II, VI y VII), saltan a la vista los siguientes hechos: presencia sistemática de dos máximos de absorción, nota diferencia entre las absorbancias correspondientes a los mismos y falta de constancia rigurosa de la relación  $E_{540} / E_{625}$  entre los tres reactivos.

Resulta curioso que el "p-arsenazo III" exhiba dos máximos de absorción en la zona espectral investigada, ya que todos los arsenazos mejor estudiados solamente presentan un máximo de absorción localizado en la región 500-550 mμ, excepción hecha del clorofosfonazo III, que también muestra un máximo principal a 540 mμ y otro máximo mucho menos pronunciado a 640 mμ (52).

Para intentar esclarecer aún más tales cuestiones y en un ensayo de generalización de las propiedades de los monoarsenazos y bisdiazarsenazos p- y p,p'-sustituídos, se consideró oportuno realizar la síntesis del ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico-azo-4-fenilarsónico, algunas de cuyas propiedades han sido estudiadas por Ching-Puente (31), aunque no sus características espectrofotométricas, con objeto de realizar con el mismo algunos ensayos comparativos inmediatos. La síntesis y purificación de este reactivo se realizó en la misma forma descrita anteriormente (1.3), utilizando como única variante en esta síntesis un gran exceso de ácido cromotrópico. Se obtuvo así la sal monosódica de dicho producto, al que nos referiremos abreviadamente en lo que sigue me-

dante la denominación arbitraria de "p-arsenazo I". Al igual que el "p-arsenazo III" y el clorofosfonazo III también el "p-arsenazo I" muestra un máximo de absorción principal a 515 mμ de coeficiente de extinción molar ( $\epsilon_{515} = 3,3 \cdot 10^4$ ) prácticamente idéntico al del "p-arsenazo III" ( $\epsilon_{540} = 3,3 \cdot 10^4$ ) y un máximo secundario poco pronunciado a 630 mμ ( $\epsilon_{630} = 3,5 \cdot 10^3$ ) frente al máximo secundario del "p-arsenazo III" ( $\epsilon_{625} = 1,8 \cdot 10^4$ ) que resulta ser mucho más pronunciado que el de los dos otros p-arsenazos considerados.

La aparición de dos máximos de absorción en la región espectral visible puede explicarse para este tipo de colorantes con arreglo a varias hipótesis fundamentales:

a) Presencia de uno o más colorantes adicionales en proporción importante como impurezas, con propiedades espectrofotométricas esencialmente diferentes de las del "p-arsenazo III".

b) Presencia en la molécula del reactivo de dos agrupaciones moleculares cromogénicas independientes.

c) Fenómeno de policroísmo coloidal, derivado de las propiedades de la solución acuosa del reactivo, en el caso de que el mismo no se comporte como un electrolito típico.

d) Presencia de mezclas de isómeros geométricos en proporción variable.

A juzgar por los resultados obtenidos en la realización de numerosos experimentos programados con el fin de hallar la causa más probable explicativa del interesante fenómeno advertido, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

a) Puede descartarse la hipótesis a), teniendo en cuenta la cuidadosa síntesis y la extremada purificación a que han sido sometidos todos los reactivos. Además, ninguno de los productos de partida empleado para las síntesis, ni tampoco los posibles monoarsenazos que pudieran formarse, presentan bandas de absorción apreciables en la región 620-

630 mμ.

b) La hipótesis b) no puede admitirse ni descartarse "a priori", a juzgar por los datos de que disponemos, es decir, que la misma ha de ser considerada como una posibilidad potencial. La planaridad de la molécula del "p-arsenazo III" frente a la no coplanaridad de las dos mitades simétricas de la molécula del arsonazo III, derivada de los impedimentos estéricos creados por la sustitución de grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en posición o- con respecto a ambos grupos diazo, pudiera ser la causa de las diferencias espectrofotométricas fundamentales observadas para ambos reactivos. Sin embargo, este razonamiento no nos parece suficiente analizando las características espectrales del sulfonazo III, que constituye un homólogo del arsenazo III estudiado por Buděšínský (53), que muestra sustitución en posiciones o,o'- por grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , que al igual que los grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en el arsenazo III deben dar lugar a impedimentos estéricos semejantes. Sin embargo, el sulfonazo III muestra un acusado máximo de absorción secundario a 625 mμ siendo la relación  $\epsilon_{540} / \epsilon_{625}$  del mismo orden de magnitud observado por nosotros para el "p-arsenazo III". En definitiva, no consideramos que la mayor o menor coplanaridad de las moléculas de los isómeros homólogos del arsenazo III guarde forzosamente una relación directa con la existencia de dos centros cromofóricos independientes, responsables de la aparición de dos máximos de absorción en la región 540-630 mμ.

c) Existen razones justificadas para suponer que los colorantes investigados se comportan como electrolitos semicoloidales en solución. Pištěk y Colbs. (51) han llegado a esta conclusión estudiando las propiedades del "arsonazo III", al igual que nosotros lo hemos hecho para el "p-arsenazo III", según se detallará en un capítulo de la Sección Segunda de esta Memoria. Además, Zollinger (54) ha puesto de manifiesto la posibilidad que muestran ciertos azoderivados bastante semejantes al tipo aquí considerado de polimerizarse, dando lugar a agregados moleculares,

a medida que aumenta la concentración del reactivo, lo que de ser el caso puede traducirse en variaciones espectrales muy acusadas, tanto por lo que se refiere a los valores de los coeficientes de extinción molecular como a la localización de los máximos de absorción característicos del reactivo, que pueden experimentar desplazamientos batocrómicos muy importantes.

Por último, Shimada (55) ha llegado a la conclusión de que los grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  pueden polimerizarse, dando lugar a la formación de cadenas de infinitos eslabones.

Para salir de dudas sobre esta cuestión hemos estudiado el espectro de absorción visible de ambos reactivos en el intervalo de concentraciones  $1,25 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ . En ningún caso ha podido apreciarse desplazamiento alguno de los máximos de absorción característicos de ambos reactivos, manteniéndose, además, prácticamente invariables los coeficientes de extinción molecular de dichos máximos. Por lo demás, no hemos podido hallar indicio experimental alguno que permita sospechar que tales reactivos exhiban el fenómeno de policroísmo coloidal, lo que nos permite descartar la hipótesis c) como posible causa del fenómeno investigado.

d) Según se detallará en un capítulo posterior (1.5), consideramos a ciencia cierta los equilibrios de interconversión isomérica cis, trans y de tautomería como causa responsable, no solo de la aparición de más de un máximo de absorción en la región 540-630  $\text{m}\mu$ , sino también de la variable relación entre máximos advertida para los diversos "p-arsenazo III" sintetizados. Recurriendo a diversas técnicas experimentales hemos conseguido obtener un gran número de soluciones de los isómeros estructurales "p-arsenazo III" y "arsenazo III" caracterizadas por exhibir formas espectrales y relaciones entre máximos radicalmente distintas de las que hasta aquí venimos considerando como típicas, lo que permite generalizar que la aparición de máximos de absorción secundarios



en la región 600-640  $\mu$  no es privativa de los derivados p,p'-sustituidos, sino que constituye una posibilidad común para todos los homólogos del arsenazo III y probablemente también para todos los tipos de arsenazos conocidos, en condiciones experimentales adecuadas.

Las soluciones acuosas tanto de "p-arsenazo III" como de "arsenazo III" se muestran prácticamente inalterables en su reaccionabilidad química durante años, si bien hemos podido apreciar en ambos casos la formación de hongos en cantidad importante con el tiempo.

Así como la solución de 20 mg/l de arsenazo III se ha mostrado perfectamente estable después de un período de 3-4 años, la solución de la misma concentración de "p-arsenazo III", aunque de estabilidad también muy satisfactoria, manifiesta un fenómeno curioso, consistente en el incremento lento y progresivo del valor de la relación  $E_{540} / E_{625}$ , según se observa analizando los datos de la Tabla IX.

En el transcurso de dos años, el valor de la relación citada ha pasado, por ejemplo, para el caso de la solución del producto VI (que exhibió la máxima variación) desde un valor inicial 2,03 hasta 2,44.

Este fenómeno guarda un parecido cualitativo innegable con el hecho aducido al final de epígrafe precedente, consistente en la reducción sistemática del valor  $\underline{n}$  (número de grupos ionizados), determinado por valoración alcalimétrica de los efluentes de cambio iónico procedentes de la fijación de los reactivos sobre resina aniónica, en función del tiempo de envejecimiento de las soluciones-madre.

Ambos hechos los suponemos atribuibles directamente a dos causas fundamentales, relacionadas con un lento proceso de oxidación fenólica, así como con el lento reajuste de los diversos equilibrios isoméricos que se establecen entre los diversos estereoisómeros del "p-arsenazo III". La existencia del tipo de fenómenos citado en último lugar parece estar justificada por una serie de observaciones fortuitas realizadas en el transcurso del tiempo:

T A B L A   I X

Variaciones experimentadas por el espectro de absorción de soluciones acuosas (20 mg/l) de los reactivos puros "p-arsenazo III" y "arsenazo III".

Producto	Soluciones recién preparadas				Soluciones envejecidas			
	1   m e s				2 - 3   a ñ o s			
	E <sub>540</sub>	E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub> / E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub>	E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub> / E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub>	E <sub>625</sub>
II	0,855	0,455	1,88	0,850	0,440	1,93	0,805	0,370
VI	0,803	0,395	2,03	0,810	0,380	2,14	0,770	0,316
VII	0,910	0,488	1,87	0,920	0,470	1,96	0,890	0,425
IX	0,900	—	—	0,900	—	—	0,900	—
X	0,370	—	—	0,365	—	—	0,355	—

a) Frecuentemente se han observado fluctuaciones aparentemente caprichosas del máximo de absorción secundario del "p-arsenazo III" dentro del intervalo  $625 \pm 5$  m $\mu$ .

b) También se han advertido pequeñas fluctuaciones de los valores  $E_{540} / E_{625}$  para una misma solución en función de pequeñas variaciones de la temperatura o de las condiciones luminosas del ambiente.

Sin embargo, dejamos para más adelante (1.5) la descripción detallada de una serie de experimentos y observaciones auténticamente singulares, directamente relacionados con los procesos de interconversión isomérica, que se producen en las soluciones acuosas de los dos isómeros estructurales "p-arsenazo III" y "arsenazo III", en función de la variación de las condiciones experimentales.

#### 1.4.8 Espectros infrarrojo del "p-arsenazo III" y del arsenazo III =====

En un principio se pensó llevar a cabo la interpretación de los espectros infrarrojo de todos los productos sintetizados, incluyendo: Los productos puros en forma ácido libre II, VI, VII y IX; los mismos productos puros en su forma de sal sódica o disódica; los productos degradados térmicamente III, IV, V y X y, por último, los productos puros ya citados calentados a 360° en condiciones de alto vacío. Para este fin se prepararon pastillas de BrK de los correspondientes productos (cantidades arbitrarias, aunque siempre del orden de fracciones del miligramo), ya que no se ha previsto la realización de ningún estudio cuantitativo.

Se eligió la técnica de estudio en fase sólida recurriendo al pastillado de los bisdiazaoarsenazos con BrK, debido a la insolubilidad de los productos investigados en líquidos orgánicos adecuados para el estudio en la zona infrarroja del espectro, derivada de la presencia de numerosas agrupaciones exclusivamente hidrófilas en sus moléculas.

Dada la gran complejidad y particular estructura de las moléculas de los dos bisdiazaoarsenazos isómeros considerados, es de esperar la existencia de un elevado número de efectos inductivos, de mesomería y de

conjugación debidos a la presencia de átomos de N, O y As en distintas posiciones. También son de esperar asociaciones internas.

Estos hechos se traducen en una gran complicación de la interpretación de los espectros infrarrojo, que, por otra parte y como cabía esperar, no presentan bandas de absorción nítidas, sino anchas (fig. 9), debidas a los agrupamientos de las numerosas bandas de absorción, que han de producir los compuestos estudiados.

No obstante, es factible la asignación<sup>(\*)</sup> de un determinado número de estas bandas o zonas de absorción a grupos funcionales de dichas moléculas, tal y como se indica en la Tabla X.

Los espectros infrarrojo comparados del "p-arsenazo III" (fig. 9-I) y del arsenazo III (fig. 9-II), tanto en sus formas de ácido libre como de sal sódica, muestran en ambos casos los dos tipos de sustitución bencénica p- y o-, correspondientes a los dos anillos bencénicos existentes en ambas moléculas, respectivamente. Ello se pone de manifiesto, en primer lugar, por observación de las bandas de flexión C-H fuera del plano, que son características del tipo de sustitución en cuestión. En el "p-arsenazo III", la banda localizada a  $825\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la estructura p- sustituida, mientras que en el arsenazo III, la banda que aparece a  $767\text{ cm}^{-1}$  lo es a la o- sustitución (las zonas de aparición establecidas para ambos tipos de bandas son  $860-800$  y  $770-735\text{ cm}^{-1}$ , para los derivados bencénicos p-sustituídos y o-sustituídos, respectivamente).

Esta observación también se corresponde con el hecho observado de que el "p-arsenazo III" presenta mayor absorción que el arsenazo III en la región  $1550-1350\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con el mayor efecto de conjugación que debe existir en el interior de la molécula del isómero p- comparativamente con el isómero o-, ya que en este último los grupos  $\text{AsO}_3\text{H}_2$  han

---

(\*) Los espectros infrarrojo del "p-arsenazo III" y del "arsenazo III" fueron obtenidos por D. José Sanjuan, mientras que la interpretación de los mismos corrió a cargo del Dr. Ricardo Parellada Bellod, pertenecientes ambos a la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear.

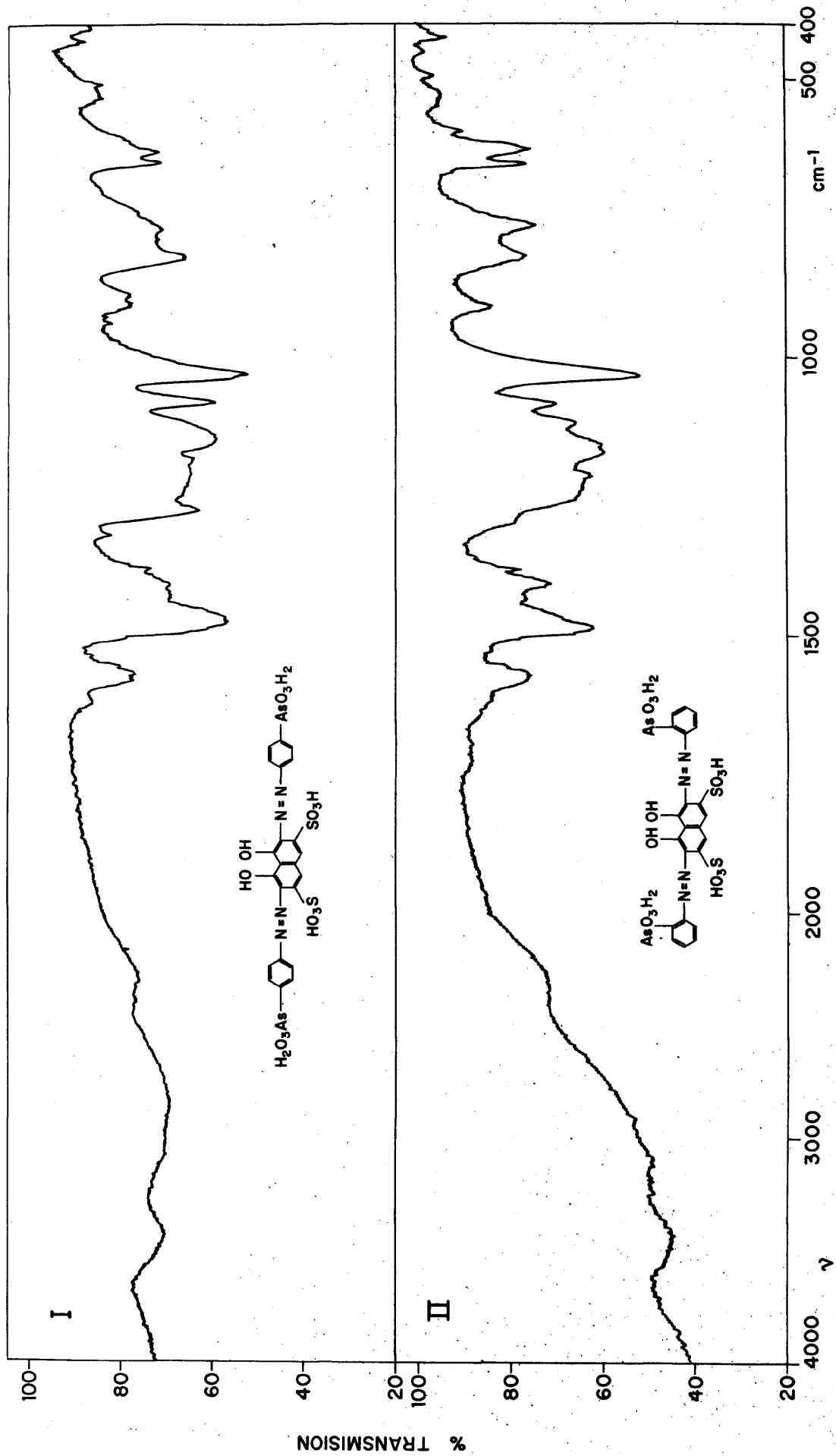


FIG. 9.—ESPECTROS DE INFRARROJO DEL "p-ARSENAZO III" Y DEL "ARSENAZO II".

de dar lugar a una disminución de la conjugación global de la molécula, como consecuencia de los impedimentos estéricos creados, que se traducen en la consiguiente pérdida de planaridad en el conjunto de la molécula.

T A B L A X

Asignación de frecuencias a ciertos grupos funcionales de las moléculas del "p-arsenazo III" y del "arsenazo III".

Banda o zona de absorción (cm <sup>-1</sup> )	O r i g e n
3650-3200	Vibraciones de tensión -OH con asociación intermolecular.
3200-2500	Vibraciones de tensión -OH con asociación intramolecular.
1650-1350	Vibraciones de tensión C=C y N=N
1300-1100	Vibraciones de tensión C-O, de flexión -OH en el plano, así como del grupo SO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>
1086	-SO <sub>3</sub> H o -AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
1042	-SO <sub>3</sub> H
930-860	Característica del "p-arsenazo III". Uno de los dos máximos es atribuible a la vibración -C-H fuera del plano del anillo naftalónico.
920	Característica del "arsenazo III". Máximo atribuible a la vibración -C-H fuera del plano del anillo bencénico.
824	Característica del "p-arsenazo III". Vibración -C-H fuera del plano del anillo bencénico con sustitución en p-.
762	Característica del "arsenazo III". Vibración -C-H fuera del plano del anillo bencénico con sustitución en o-.
670-600	Posiblemente debida a los grupos -SO <sub>3</sub> H, -OH o a ambos.

Solamente se dispone de un número muy limitado de datos acerca de los ácidos sulfónicos y sus sales. Han sido sugeridos, por un lado, los intervalos 1260-1150 cm<sup>-1</sup>, 1080-1010 cm<sup>-1</sup> y 700-600 cm<sup>-1</sup>, mientras que,

por otra parte, también se indican los intervalos 1190-1170 y 1064-1040  $\text{cm}^{-1}$  para tal fin, habiéndose encontrado en nuestro caso concreto muy ligeras diferencias entre los espectros de infrarrojo correspondientes a los ácidos libres y a sus sales sódicas.

La débil intensidad de la banda  $-\text{N}=\text{N}-$ , junto con el hecho de aparecer probablemente la misma en la región correspondiente a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (153) conjuntamente con absorciones aromáticas, imposibilita prácticamente la asignación de banda propia.

En cuanto a lo que se refiere a los espectros infrarrojo de los productos térmicamente degradados y de los productos puros calentados a  $360^\circ$  en condiciones de alto vacío, no ha podido llegarse a ninguna conclusión de interés, dada la extraordinaria complejidad adicional que plantea la presencia simultánea de productos de degradación de más bajo peso molecular, que enmascara totalmente las características propias de los diversos componentes.

1.4.9 Ensayos de degradación térmica "provocada" en los bisdiaz-  
arsenazos más puros sintetizados  
=====

Con el fin de concretar más esta cuestión, ya tratada anteriormente (1.3.5) y en un intento de relacionar el fenómeno observado con una causa definida, se consideró oportuna la realización de un experimento de degradación térmica "simulada", estudiando el comportamiento térmico de mezclas de los colorantes más puros con ácido sulfámico, que como ya se indicó anteriormente fué empleado en diversas síntesis de "p-arsenazo III" y de "arsenazo III" en un intento de eliminar el exceso de ácido nitroso en la copulación, en sustitución del método del indicador yoduro-almidón. Para ello se disolvieron muestras duplicadas de unos 15 mg de cada bisdiazarsenazo sintetizado más puro en unos 50 ml de agua destilada. Se añadieron entonces 5-10 mg de  $\text{SO}_3\text{H.NH}_2$  sólido sobre todas las muestras duplicadas de los colorantes, agitando la solución hasta conseguir la total disolución del ácido sulfámico. Las disolucio-

nes así preparadas, tanto las mezclas de los colorantes con ácido sulfámico como las soluciones puras de los bisdiazarsenazos, se evaporaron a sequedad en estufa a 80°C, prosiguiendo la desecación, una vez evaporada el agua, durante 4 días. A continuación se elevó la temperatura hasta 110°C y se prosiguió la desecación durante otros 4 días. Los residuos sólidos se disolvieron entonces en agua destilada y se transfirieron a matraces aforados de 50 ml procediendo al enrase y homogeneización de todas las soluciones, una vez conseguida la transferencia cuantitativa de cada residuo desde el vaso evaporador-deseccador al matraz aforado.

Las disoluciones así preparadas se diluyeron convenientemente con el fin de obtener soluciones finales de 2,000 mg de colorante/100 ml, que fuesen directamente comparables con los resultados incluidos en la Tabla IX, referentes a soluciones de la misma concentración, más o menos envejecidas. Seguidamente se procedió a la medición de las absorbancias correspondientes a las mismas, a 540 mμ en todos los casos y adicionalmente a 625 mμ para las muestras de "p-arsenazo III", con el fin de comparar directamente los valores de densidad óptica obtenidos para las muestras no tratadas y tratadas con ácido sulfámico. El reiterado tratamiento térmico de desecación adicional realizado con las muestras puras de los colorantes permite enjuiciar una vez más, hasta qué punto son estables térmicamente los reactivos puros obtenidos.

De esta manera, se han reproducido muy exactamente las condiciones experimentales, que sospechamos son responsables del mencionado fenómeno de "degradación térmica" observado. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla XI con fines comparativos.

Los resultados de esta investigación son mucho más interesantes de lo que a primera vista pudiera parecer, y han de ser comparados individualmente con los resultados anteriormente obtenidos reproducidos en la Tabla IX.



T A B L A X I

Resultados obtenidos en la realización del estudio de degradación térmica "provocada" de los bisdiazarsenazos más puros.

Producto	mgs <sup>Ⓐ</sup>	Dilución <sup>Ⓐ</sup> (ml)	E <sub>540</sub>	E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub> / E <sub>625</sub>	E <sub>540</sub> · 10 <sup>-4</sup>	E <sub>625</sub> · 10 <sup>-4</sup>	Observaciones
II	15,3	6,54 → 100	0,755	0,3725	2,02	2,94	1,45	
II	13,0	7,70 → 100	0,690	0,3375	2,04	2,68	1,31	( <del>Ⓐ</del> ), ( <del>Ⓐ</del> )
VI	14,9	6,71 → 100	0,705	0,280	2,52	2,74	1,09	
VI	13,8	7,25 → 100	0,4875	0,1975	2,47	1,90	0,767	( <del>Ⓐ</del> ), ( <del>Ⓐ</del> )
VII	15,1	6,62 → 100	0,800	0,3775	2,12	3,11	1,47	
VII	14,6	6,85 → 100	0,680	0,335	2,03	2,64	1,30	( <del>Ⓐ</del> ), ( <del>Ⓐ</del> )
IX	14,4	6,96 → 100	0,830	—	—	3,22	—	
IX	13,2	7,58 → 100	0,730	—	—	2,84	—	( <del>Ⓐ</del> ), ( <del>Ⓐ</del> )

(Ⓐ) Se refiere a muestras de productos sólidos almacenadas 2-3 años después de su síntesis en tubos herméticamente cerrados.

(~~Ⓐ~~) La muestra en mgs referida en la columna anterior se disolvió y aforó a 50 ml concluido el proceso de desecación. Se pipeteó entonces el volumen indicado aforando a 100 ml con objeto de obtener en todos los casos disoluciones de 2,000 mg de colorante/100 ml.

(~~Ⓐ~~) Se añadió SO<sub>3</sub>H.NH<sub>2</sub> a la disolución del colorante antes de proceder a la evaporación y secado de la muestra. Al redisolverse la mezcla de colorante y SO<sub>3</sub>H.NH<sub>2</sub>, concluida la desecación, se observó la presencia de residuos oscuros de consistencia gomosa insolubles en H<sub>2</sub>O, con cierta semejanza física a las impurezas advertidas en los productos III, IV, V y X.

Por un lado, ignorando errores experimentales propios de la técnica seguida, se advierte que los valores  $E_{540} / E_{625}$  de los productos no tratados con  $\text{SO}_3\text{H.NH}_2$  son prácticamente los mismos, tanto para las soluciones acuosas envejecidas 2-3 años, (Tabla IX), como para las soluciones acuosas recién preparadas a partir de los correspondientes productos sólidos almacenados durante 2-3 años (Tabla XI). Este hecho resulta enormemente interesante, puesto que demuestra que el fenómeno observado para el "p-arsenazo III", consistente en pequeños y esporádicos desplazamientos de sus máximos de absorción, así como en la progresiva y lenta disminución de los coeficientes de extinción molecular de los dos máximos de absorción del reactivo no tiene lugar solamente en la solución envejecida del reactivo, como sería de esperar, sino que tal característica de envejecimiento ocurre en la propia fase sólida del mismo, por causas desconocidas.

Dado lo elevado de la magnitud de las desviaciones sistemáticamente negativas observadas (5-10%) para los valores  $E_{540}$  y  $E_{625}$  medidos para las soluciones recién preparadas no tratadas con  $\text{SO}_3\text{H.NH}_2$  (Tabla XI), comparados con los obtenidos para disoluciones acuosas de los colorantes de la misma concentración envejecidas durante 2-3 años (Tabla IX), así como los distintos valores de densidad óptica obtenidos para los productos II y VII (Tabla IX), a pesar de mantenerse para estos dos productos la relación  $E_{540} / E_{625}$  prácticamente invariable, nos inclinamos a admitir que el proceso de desecación de los "p-arsenazo III" a  $110^\circ$  hasta peso constante se traduce en una cierta descomposición de los mismos, no muy importante, aunque digna de tenerse en cuenta por revestir características incontrolables. Es evidente que la repetición de tales procesos de desecación, con el fin de preparar, por ejemplo, nuevas soluciones-madre del colorante, se traducirá en un decrecimiento proporcional y progresivo del "título real" de la solución obtenida.

Las muestras tratadas con  $\text{SO}_3\text{H.NH}_2$  muestran sistemáticamente una considerable reducción de los valores  $E_{540}$  y  $E_{625}$  comparativamente con las muestras no tratadas (Tabla XI), lo que parece indicar la existencia de alguna interacción directamente relacionada con la presencia de  $\text{SO}_3\text{H.NH}_2$  en exceso en los bisdiazarsenazos durante el proceso de desecación a peso constante a  $110^\circ\text{C}$ , pudiendo revestir tal interacción en algunos casos (producto VI, Tabla XI) características tan importantes como la reducción de la absorbancia del reactivo en un 31%. Además, la presencia también sistemática de residuos insolubles en mayor o menor proporción, de aspecto físico parecido a los caracterizados en los productos degradados III, IV, V y X parece confirmar aún más estas hipótesis.

El mantenimiento de la constancia de la relación  $E_{540} / E_{625}$  observado también en todos los casos para los productos no tratados y tratados con ácido sulfámico, parece confirmar igualmente las hipótesis realizadas anteriormente (1.4.7), referentes a las características de los espectros de absorción en el visible del "p-arsenazo III", que presenta dos máximos atribuibles únicamente a las propiedades de la molécula del reactivo, no pareciendo probable que dichos máximos se deban a la presencia de una impurificación del colorante considerado por otros productos. De no ser así, sería lógico esperar que la relación de máximos no permaneciese constante, como consecuencia del distinto e incontrolable grado de interacción del ácido sulfámico con cada una de las especies moleculares presentes.

En la Tabla XI, ha parecido oportuno incluir los valores de los coeficientes de extinción molecular correspondientes a los reactivos ensayados, con objeto de expresar todos los fenómenos observados de una manera más universal y directamente comparable. Como es natural, tales coeficientes carecen de validez absoluta debido a la imposibilidad de conocer dichos valores para el "p-arsenazo III" 100% puro y con grado

nulo de degradación térmica.

En resumen, queda aclarada así, sin lugar a dudas, la importante influencia que en el proceso de degradación térmica de los bisdiazooarsenazos parece desempeñar la presencia de ácido sulfámico en exceso, al llevar a cabo la desecación de los productos en estufa hasta peso constante. Sin embargo, por importante que pueda ser tal interacción, no nos parece causa suficiente para explicar la drástica degradación térmica observada para los productos III, X y muy especialmente IV y V. Como causa más probable de este fenómeno, sospechamos que la influencia decisiva de la presencia del ácido sulfámico sobre los bisdiazooarsenazos no se manifiesta precisamente en el proceso de secado, sino que dimana más bien, en la fase de la síntesis, del estado previo de diazotación de los ácidos arsanílicos y destrucción del exceso del ácido nitroso con ácido sulfámico. Tal acción parece lógico pensar que pueda traducirse en una perturbación de la estabilidad de la sal de diazonio formada, lo que puede repercutir en la realización de una copulación insatisfactoria con el quelato cálcico del ácido cromotrópico, bien sea de manera directa (% de rendimiento de copulación), o bien confiriendo propiedades especiales de labilidad térmica al diazocolorante formado, supuesta una copulación insatisfactoria, comparativamente al caso de que tal copulación se realice con una sal de diazonio no tratada con ácido sulfámico. Dada la gran afinidad del ácido sulfámico por el ácido nitroso, no sería de extrañar, que se produjese una importante descomposición del producto diazotado por inversión del sentido de la reacción de copulación. A estas causas podría sumarse adicionalmente la aparición de algún efecto de tipo catalítico destructivo producido por el ácido sulfámico, en alguna de las etapas del proceso de síntesis involucrado.

1.4.10 Elución diferencial de colorantes fijados sobre resina  
aniónica

El fin perseguido por la elución no complejante de los diversos colorantes fijados sobre resina aniónica, lo constituye el intentar obtener una primera idea sobre las características espectrofotométricas de los diversos eluatos, en función de las especies protolíticas del reactivo en cuestión, que cada uno contenga.

Este estudio es forzosamente de tipo cualitativo, puesto que se comienza por desconocer la concentración total de reactivo en cada fracción eluída, y además, el caso ideal de elución progresiva y separada de cada especie protolítica por cromatografía de cambio iónico no es de esperar que se realice en la práctica, ya que la afinidad de la resina por las diversas especies presentes en la solución alimentadora ha de ser una función muy complicada, no solo de la carga de cada fragmento molecular, sino también de los valores de  $pK$  correspondientes a cada etapa de equilibrio por separado, prescindiendo de los efectos de actividad del medio, grado de solvatación, asociación molecular y radio iónico efectivo de cada especie, coeficientes de selectividad muy variables y de magnitud imprevisible de la resina por cada fragmento molecular protolizado, etc.

Para la realización de este estudio se empleó el mismo tipo de columnas, resina y técnica experimental descritos en un epígrafe precedente, habiéndose utilizado tal trabajo experimental como punto de partida para la presente investigación (véase 1.4.6).

Así pues, se partió de 50 mg de cada reactivo fijado en un delgado estrato de resina en forma cloruro.

La elución se realizó aún más lentamente (2-3 ml/h) empleando solución 2,5M de  $ClO_4Na$ , que constituye ~~un~~ eluyente no complejante idóneo, recogiendo fracciones de 10 ml de eluato. El proceso no fué continuo, puesto que, eluído un pequeño frente de colorante (1-5 ml) el líquido

efluente salió sistemáticamente incoloro, probando así el carácter extremadamente fuerte de la fijación de los diversos aniones del reactivo protolizado. Por este motivo, el proceso se prolongó durante varias semanas, e incluso meses, realizándose la colección de una nueva fracción de eluato de manera totalmente arbitraria cada vez que se observó que el líquido intersticial coluido entre los gránulos de la resina mostraba coloración suficiente, como para ser susceptible de poder ser registrada espectrofotométricamente.

En las distintas fracciones de los eluatos colectados se ha medido el pH registrando, además, el espectro de absorción visible de cada una utilizando en todos los casos como solución de referencia un blanco constituido por una solución 2,5M de  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . Cuando fué preciso, tales eluatos se diluyeron arbitrariamente con solución 2,5M de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  hasta conseguir la inclusión de todo el espectro dentro de la escala de absorbancia del espectrofotómetro. Por esta razón, además de por las circunstancias anteriormente expuestas, los espectros obtenidos no tienen valor comparativo más que a efectos de la forma de los mismos (especialmente la localización de los máximos de absorción y las relaciones entre dos o más máximos), debiéndose descartar "a priori" la posibilidad de que se produzcan puntos isosbésticos, correspondientes a los diversos equilibrios protolíticos, que solo se producirían si la concentración total del reactivo fuese la misma en cada fracción de eluato.

De acuerdo con las conclusiones obtenidas en los epígrafos 1.4.5 y 1.4.6, la molécula de los productos más puros obtenidos (II, VI, VII y IX) se protoliza en solución acuosa hasta aproximadamente la cuarta etapa de disociación, es decir, que el reactivo fijará sobre la resina distintos porcentajes de las especies aniónicas  $\text{H}_7\text{L}^-$ ,  $\text{H}_6\text{L}^{2-}$ ,  $\text{H}_5\text{L}^{3-}$  y  $\text{H}_4\text{L}^{4-}$ . La solución eluyente de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2,5 M mostró un pH = 6,05. Así pues, de no existir factores complicativos adicionales a tener en cuenta, el pH de los distintos eluatos debería mostrarse ligeramente ácido

o neutro.

Los resultados obtenidos distan mucho, sin embargo, de ajustarse a este esquema previsible, según puede apreciarse en las figuras 10, 11 y 12.

Del exámen de las figs. 10-I, 10-II y 10-III, correspondientes a los eluatos obtenidos para los "p-arsenazo III" más puros (productos II, VI y VII, respectivamente), se infieren las siguientes conclusiones:

a) Para los eluatos de un mismo colorante se obtienen espectros de absorción no reproducibles, tanto por lo que a su forma (localización de máximos) como por lo que a las relaciones  $E_{\max.} / E'_{\max.}$  se refiere.

b) Los espectros de absorción correspondientes a los eluatos de distintas muestras de "p-arsenazo III" tampoco son siempre semejantes.

c) Los valores pH de los eluatos difieren considerablemente entre sí, pudiendo ser muy superiores al pH propio de la solución eluyente (6,25-7,80 frente a 6,05).

d) Para cada familia de espectros es normal la obtención de algún espectro de características radicalmente distintas a la tónica del conjunto.

Resulta, pues, inmediato concluir que los procesos de fijación y elución del reactivo no guardan la menor semejanza por lo que a valores de pH y características espectrales se refiere. Tal comportamiento no puede derivarse, en nuestra opinión, más que de las siguientes hipótesis:

a) Interacción directa de la matriz de la resina con el reactivo fijado, en el sentido de favorecer de manera preferente la disociación protolítica de etapas sucesivas posteriores (pH más alcalino).

b) Elución de mezclas isoméricas (isómeros estructurales) de composición variable.

La primera de las hipótesis puede ser descartada como resultado del estudio exhaustivo de los equilibrios protolíticos realizado con el "p-arsenazo III", según se detalla en la Sección Segunda de esta Memoria.

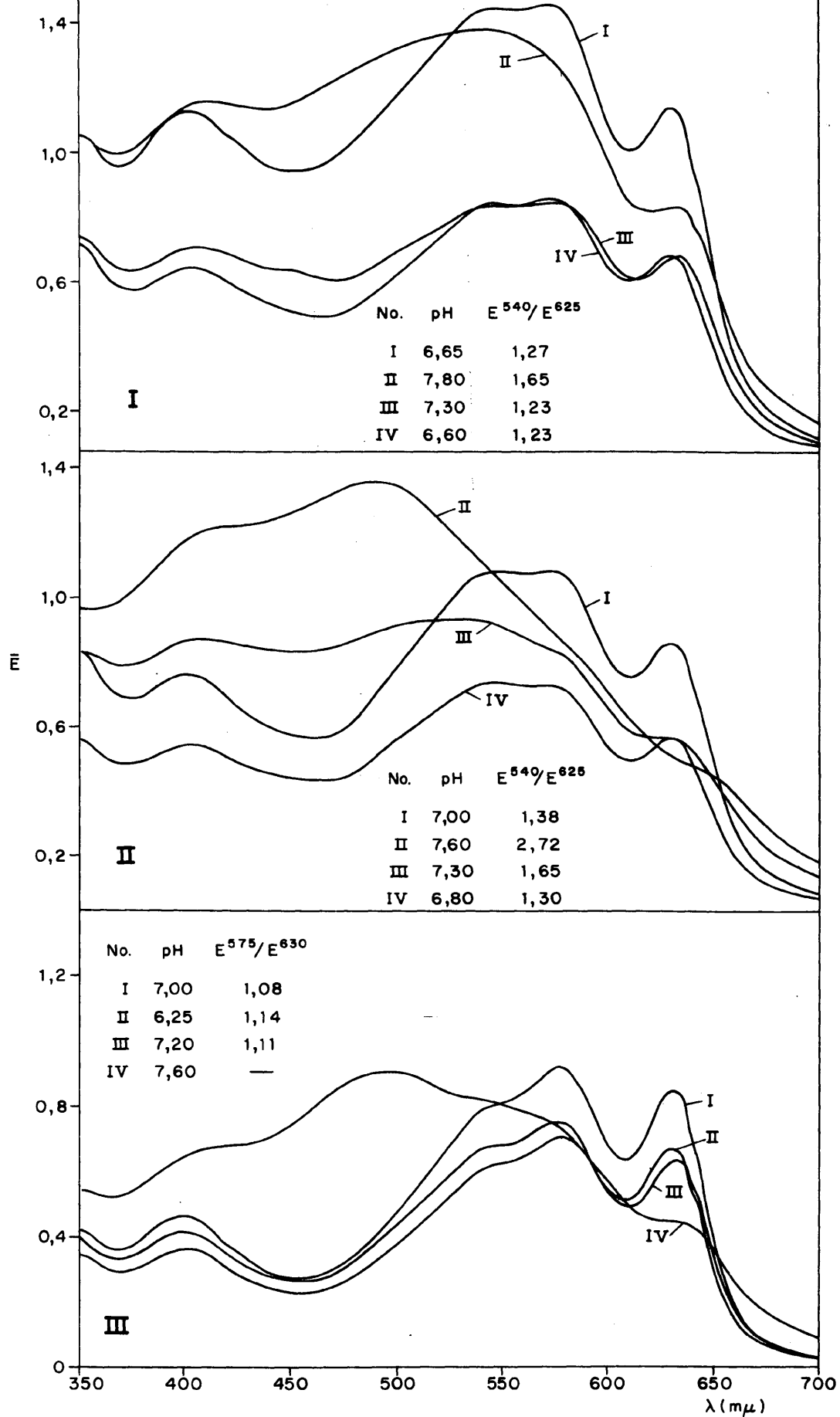


FIG. 10.— ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS ELUATOS DE LOS PRODUCTOS "p-ARSENAZO" MAS PUROS.



Sin entrar por el momento en más detalles diremos, no obstante, que tal estudio no ha permitido identificar, dentro del intervalo de pH exhibido por los distintos eluatos, muchas de las formas mostradas por los espectros representados en la fig. 10, particularmente los correspondientes a la fig. 10-III. Además, los importantes desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción principal, que muestran los espectros de la fig. 10-III (540-580 mμ), nada tienen que ver con el comportamiento protolítico del sistema. Finalmente, en la fig. 13 se representa la función  $E^{540} / E^{625} = f(\text{pH})$ , deducida del estudio protolítico antes indicado, que muestra que tales valores nada tienen que ver con los obtenidos para los distintos espectros de la fig. 10 (incluidos en las propias figuras).

Sin embargo, la aparentemente inexplicable forma mostrada por tales espectros ha podido ser identificada fácilmente como consecuencia de un detallado estudio experimental realizado sobre las interconversiones isoméricas que experimenta el reactivo en función de la variación de una serie de parámetros experimentales, según se detalla en el penúltimo capítulo de la presente Sección.

En la fig. 11 se incluyen los resultados obtenidos con los eluatos de la muestra III, correspondiente al "p-arsenazo III" térmicamente menos degradado. Saltan a la vista las diferencias fundamentales que caracterizan a tales espectros, comparados con los correspondientes a los productos puros antes considerados. La ausencia de máximos definidos, así como la presencia sistemática de anchas bandas de absorción permite concluir que se trata de un producto con un contenido muy bajo de "p-arsenazo III" pudiendo anticiparse, además, que los productos de degradación no están constituidos por monoarsenazos (que presentan claros máximos de absorción en la región 500-550 mμ), sino probablemente por mezclas de productos más o menos descompuestos por azotolisis, que no cabe incluir en el grupo de colorantes típicos. Los resultados obtenidos con esta muestra se consideraron razón suficiente para abandonar el es-

tudio correspondiente a los productos IV y V, de características aún más degradadas.

Finalmente, en la fig. 12-I y 12-II se incluyen los resultados obtenidos con los eluatos de las dos muestras de "arsenazo III" obtenidas. Todo lo dicho en relación con los productos "p-arsenazo III" más puros es perfecta y literalmente aplicable a este caso, si bien, con una diferencia aún más pronunciada, derivada de los considerablemente más elevados valores alcalinos de pH obtenidos para algunas fracciones (superiores hasta en 3 unidades de pH al valor de pH propio de la solución eluyente).

A diferencia de lo que se ha hecho con el "p-arsenazo III", el estudio espectrofotométrico del esquema protolítico de disociación del arsenazo III, no ha constituido "per se" objeto específico de una investigación minuciosa, dado que tal estudio ya ha sido realizado por Buděšínský (24, 56). Sin embargo, con fines comparativos inmediatos, hemos creído interesante incluir en la fig. 14 el comportamiento protolítico del arsenazo III en la zona de pH que nos interesa, confirmando de paso los resultados publicados por el citado autor a efectos de la localización de puntos isosbéticos a 435, 487, 5, y 595 mμ. El conjunto de espectros representado en la fig. 14, en nada se asemeja a los espectros de las figs. 12-I y 12-II, ya que estos últimos muestran efectos batocrómicos más o menos pronunciados en la región del máximo de absorción principal, así como la aparición de máximos secundarios netamente diferenciados, que no aparecen en los espectros de absorción correspondientes a los equilibrios protolíticos del arsenazo III en la zona de pH cubierta. Por el contrario, tales espectros muestran una semejanza inconfundible con los espectros de absorción del "arsenazo III" característicos de sus soluciones acuosas con diferentes contenidos isoméricos (geométricos). Consideramos oportuno anticipar, que según la relación isomérica que se establezca en las soluciones acuosas

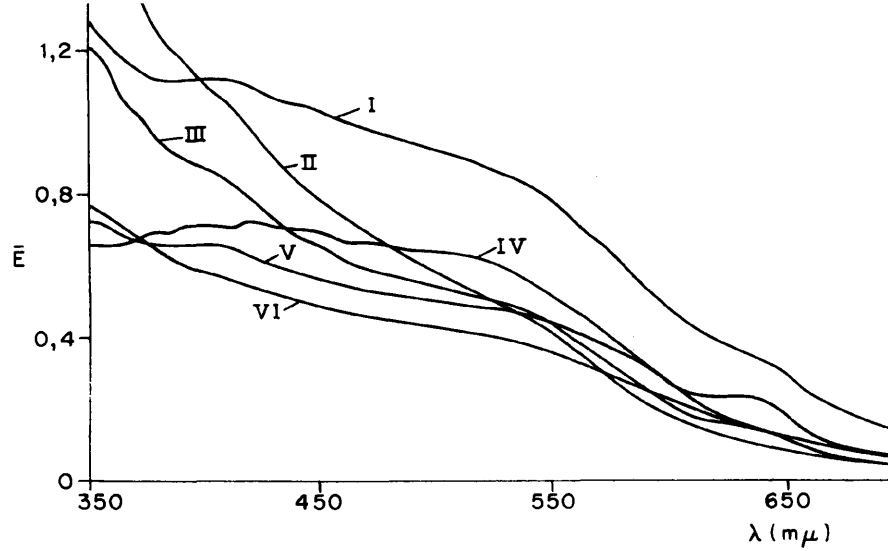


FIG.11. — ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS ELUATOS DE UNA MUESTRA DE "p-ARSENATO III" DEGRADADA TERMICAMENTE.

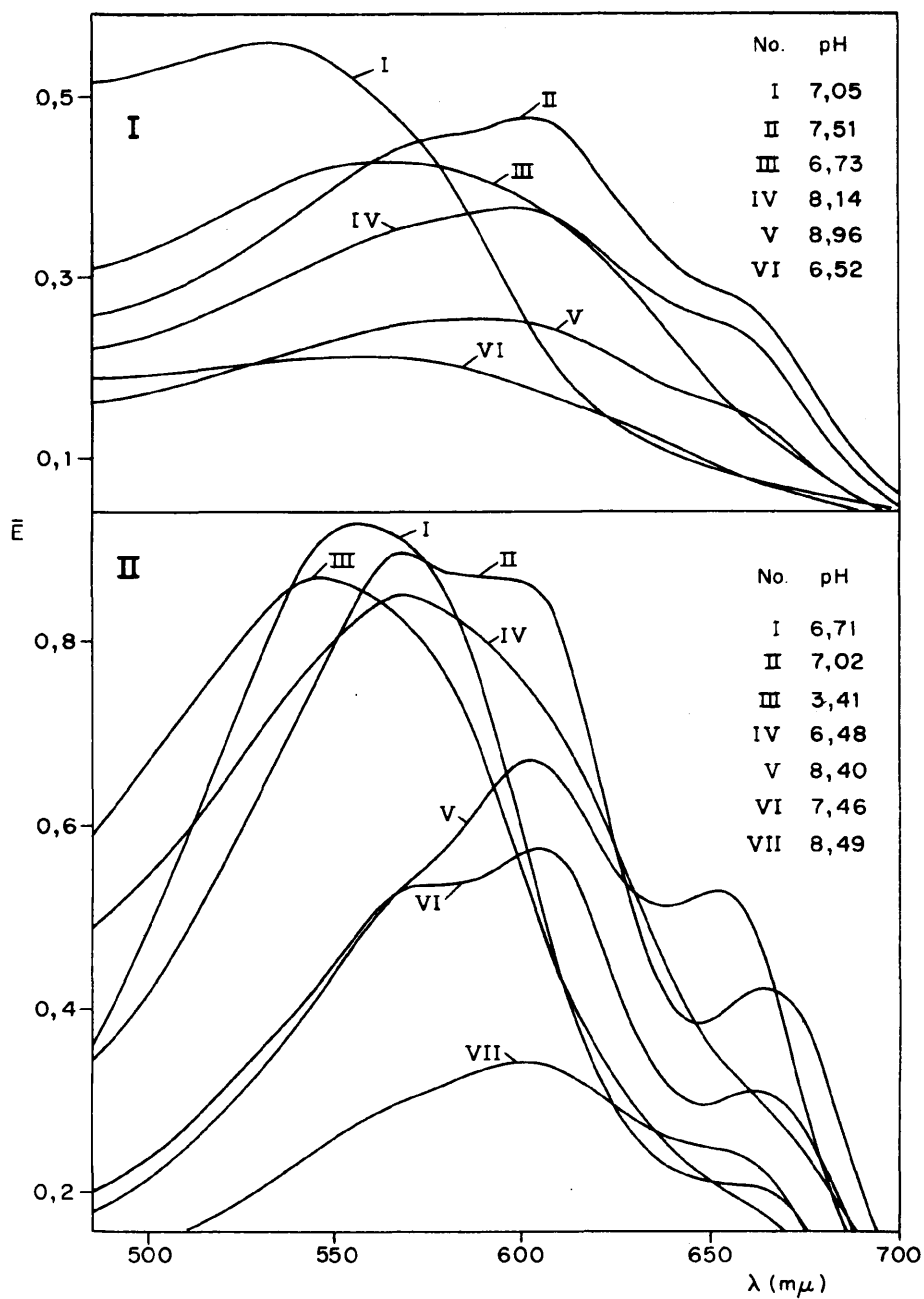


FIG.12. — ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS ELUATOS DE LOS PRODUCTOS "ARSENATO III" OBTENIDOS.

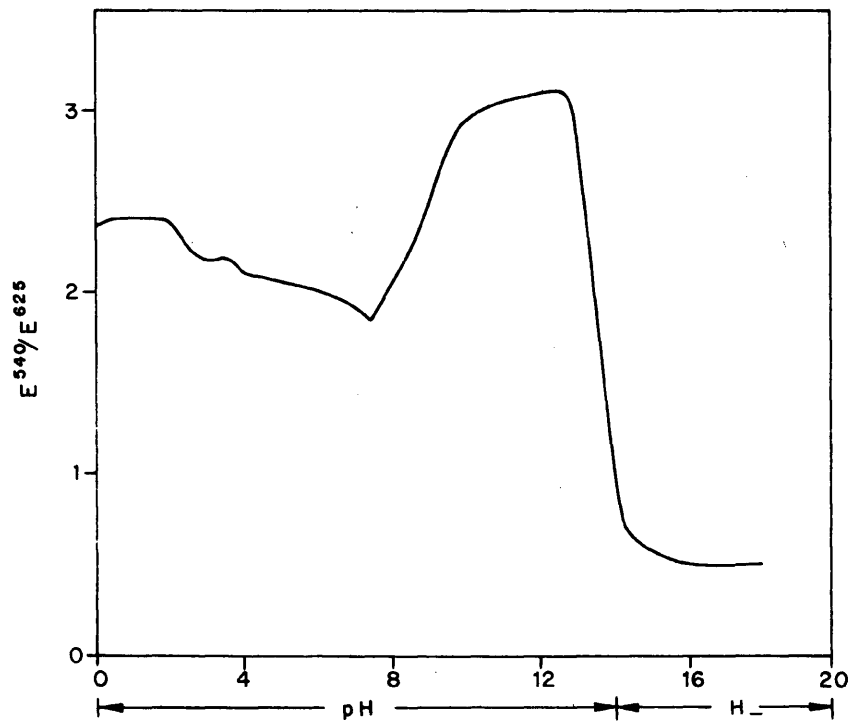


FIG. 13. — VARIACION DE LA RELACION ENTRE LOS MAXIMOS DE ABSORCION DEL "p-ARSENAZO III" EN FUNCION DEL pH.

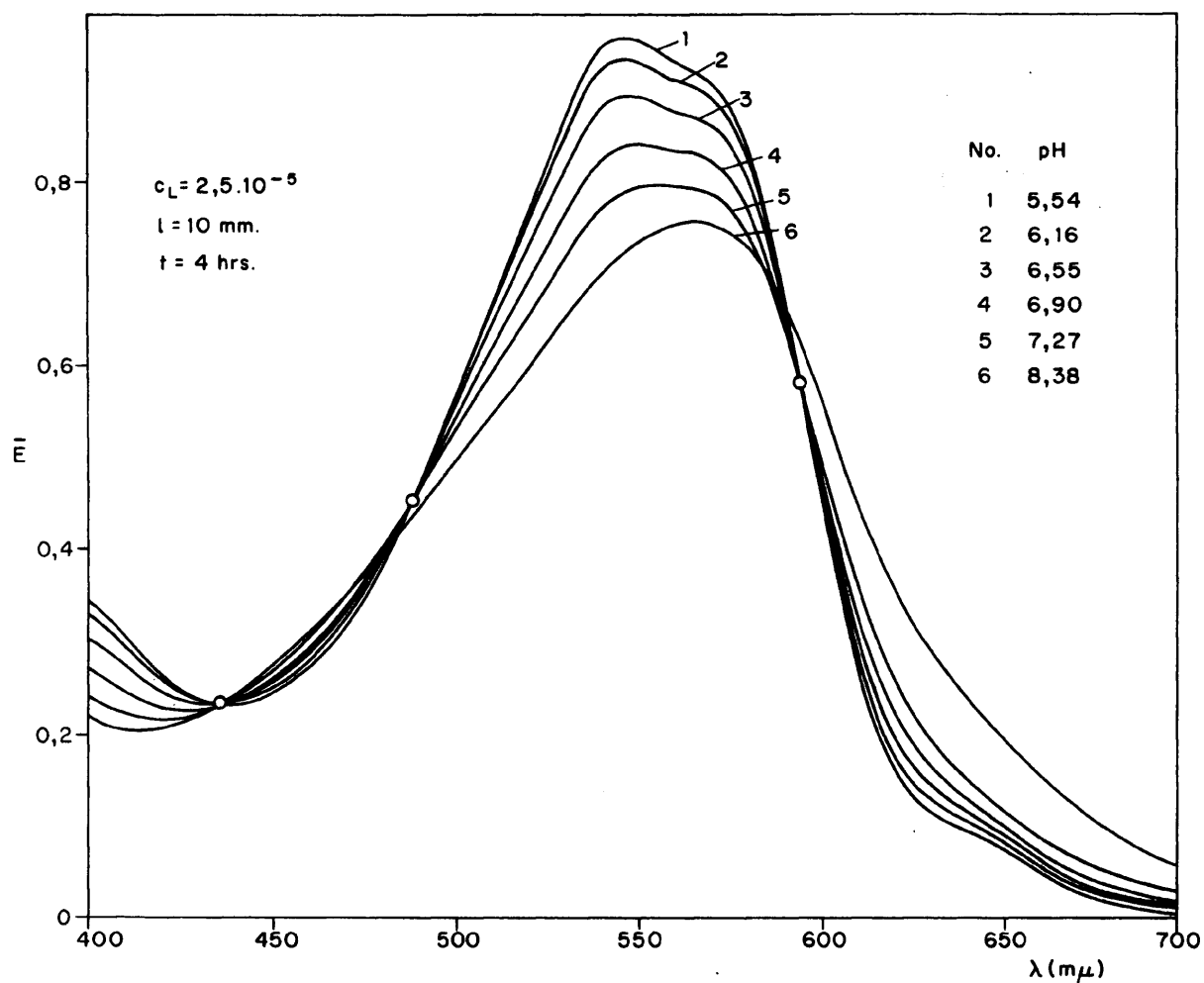


FIG. 14. — VARIACIONES ESPECTRALES DEL "ARSENAZO III" EN FUNCION DEL pH.

de los isómeros estructurales "p-arsenazo III" y arsenazo III, las soluciones muestran colores comprendidos entre el morado y azul-morado para el primer caso y entre el rojo-grosella y el azul-intenso para el segundo. Por lo que se refiere a la forma "azul" del arsenazo III, en lugar adecuado (1.5) se procederá a la descripción de una serie de fenómenos auténticamente originales relacionados con la misma.

Finalmente, por lo que al carácter extremadamente fuerte de la afinidad de la resina por ambos isómeros respecta, resta por decir que la elución cuantitativa de los mismos no ha sido posible alcanzarla en ningún caso, recurriendo al empleo de soluciones 2,5-5M de  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  saturadas, de  $\text{ClH}$  1-12M etc., utilizando las variantes de cambio iónico tanto dinámica como estática (con agitación). En el caso del ensayo de la solución de  $\text{ClH}$  más concentrada como eluyente, se obtuvieron eluatos o soluciones sobrenadantes (según la técnica de cambio iónico empleada) más o menos intensamente coloreados (verde-esmeralda), sin que la resina mostrase tendencia alguna, pese a lo reiterado del tratamiento, a recuperar su color ámbar original, manteniendo, por el contrario, su color negruzco el estrado de fijación. Tampoco se observó ningún alargamiento importante del lecho de fijación a medida que progresaba el ciclo de elución con  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2,5M de los diversos colorantes fijados, adquiriendo únicamente el lecho de resina subyacente al estrato de fijación un color verdoso-amarillento débil. En cambio, empleando soluciones concentradas de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (9-11,5M) se ha conseguido la elución rápida y cuantitativa de las últimas porciones del colorante fijado.

#### 1.4.11 Estudio cromatográfico de la pureza de los reactivos =====

Con objeto de intentar aclarar y confirmar diversos aspectos de la serie de observaciones experimentales expuestas en epígrafes anteriores, relacionadas con la pureza de los bisdiazarsenazos sintetizados, pareció oportuno ensayar la aplicación de la técnica ascendente de cromatografía.

tografía de papel para tal propósito, llevando a cabo un estudio exclusivamente cualitativo.

Se cortaron tiras de 40 x 500 mm de papel cromatográfico "Whatman nº 1", trazando la línea origen a 20 mm de uno de los extremos, procediendo a continuación a depositar mediante una micropipeta del tipo Lang-Lèvy 20-100  $\mu$ l. de solución concentrada de cada reactivo (2-4 mg/ml) en varias adiciones, teniendo la precaución de secar con una corriente de aire caliente la mancha formada entre dos adiciones sucesivas, con el fin de conseguir dimensiones mínimas para una mancha que contuviese cantidad suficiente de reactivo como para permitir una apreciación visual satisfactoria del frente de avance de la misma. La última adición de reactivo realizada se dejó secar a temperatura ambiente, con objeto de mejorar las características físicas de la mancha depositada, en relación con el desarrollo cromatográfico a realizar ulteriormente. Como resultado final se obtuvieron manchas fuertemente coloreadas de forma circular de unos 8 mm de diámetro. Dadas las características cualitativas de la investigación emprendida, los volúmenes de solución de reactivo depositados sobre la tira de papel se variaron ocasionalmente de forma arbitraria, de acuerdo con el proceder que aconsejaba observar el análisis de los resultados obtenidos. Llegado este punto, las tiras se introdujeron en sondas columnas cilíndricas de vidrio de 550 mm de altura y 75 mm de diámetro, provistas de soportes adecuados para la realización de dos cromatografías simultáneas y de un dispositivo mecánico o magnético, que permitió llevar a cabo la inmersión del extremo inferior de la tira en el momento oportuno, sin necesidad de tener que destapar la columna. Las tiras se dejaron equilibrar con la solución que constituía la fase móvil, en cada caso, por espacio de 12-24 horas, pasando a continuación a sumergir el extremo inferior de la tira en dicha solución. El desarrollo cromatográfico se dejó proseguir durante un tiempo tal, que permitiese al frente de la fase móvil realizar un avance de unos 400-450 mm, con objeto de con-

seguir la máxima resolución cromatográfica posible, reduciendo al mismo tiempo los errores experimentales de medida en la determinación de los valores  $R_F$ . Según el tipo de fase móvil empleado, el tiempo de desarrollo osciló entre 7 y 48 horas. Ante la imposibilidad de controlar la temperatura, todos los cromatogramas han sido realizados a temperatura ambiente, que osciló entre 24-34°C, no siendo infrecuentes en casos particularmente desfavorables oscilaciones térmicas tan amplias como de  $\pm 5^\circ\text{C}$  sobre el valor medio de temperatura al que se refirió un determinado cromatograma. Es evidente que estas condiciones experimentales repercuten desfavorablemente sobre la constancia de los valores  $R_F$  calculados, dificultando asimismo la correlación directa de resultados obtenidos para diversos sistemas móviles a diferentes temperaturas. Concluido el desarrollo, se señaló el límite de avance del frente de la fase móvil y se procedió al secado de los cromatogramas en estufa (70-80°), o a temperatura ambiente.

Debido a la naturaleza intensamente cromogénica en la zona visible del espectro de todos los reactivos ensayados, no fué preciso recurrir a ninguna técnica especial de revelado de los cromatogramas, bastando para tal fin la observación directa de los mismos por reflexión o por transferencia a la luz solar. Solamente se ensayó como variante a este proceder la iluminación de los cromatogramas con luz ultravioleta filtrada de onda corta (254 mμ) y de onda larga (366 mμ). Sin embargo, la luz ultravioleta no reveló en ningún caso ninguna particularidad que no hubiera sido previamente observada analizando los cromatogramas con luz solar.

En todos los casos se trabajó con fase estacionaria polar (papel cromatográfico sin ningún tratamiento) y con diversas fases móviles de características hidrófilas, ya que la presencia exclusiva de grupos hidrófilos en las moléculas de los reactivos investigados aconsejó esta selec-

ción de fases móviles y estacionarias, basada fundamentalmente en consideraciones de solubilidad, que constituyen un requisito ineludible para la obtención de un desarrollo cromatográfico satisfactorio.

La investigación cromatográfica llevada a cabo implica la realización de un estudio comparativo de las características cromatográficas de los productos "p-arsenazo III" y "arsenazo III" más puros obtenidos, empleando como fase móvil el sistema EtOH: H<sub>2</sub>O 1:4 (EtOH = etanol), que se mostró muy apropiado para tal fin.

Además, se llevó a cabo un estudio sistemático con el "p-arsenazo III" más puro (prod. VII), encaminado a la búsqueda de una fase móvil de características óptimas de desarrollo, empleando:

- a) mezclas binarias EtOH: H<sub>2</sub>O y MeOH: H<sub>2</sub>O (MeOH = metanol)
- b) mezclas ternarias n-BuOH: MeOH: H<sub>2</sub>O y n-BuOH: EtOH: H<sub>2</sub>O (n-BuOH = n-butanol) con o sin adición salina (ClO<sub>4</sub>Na). Tal adición salina se ensayó en virtud de ciertas observaciones esperanzadoras realizadas en ensayos previos. Con las mezclas ternarias se ensayaron dos alternativas consistentes, por un lado, en la variación de la relación de uno de los componentes dentro de ciertos límites, mientras que, por otra parte, se procedió a variar el contenido salino de la mezcla manteniendo constante la proporción del sistema ternario. En este último caso, se eligió como composición del sistema ternario la que correspondió a una mezcla previamente caracterizada como óptima.

c) mezclas cuaternarias; constituidas por una mezcla ternaria óptima a la que se incorporó un nuevo componente de características de constante dieléctrica muy diferente, comparado con la polaridad de la mezcla ternaria elegida como base (ácido acético, amoníaco, piridina).

Los resultados obtenidos para los 24 cromatogramas seleccionados como más típicos, junto con las diversas condiciones experimentales características de cada cromatografía se han incluido en la Tabla XII, que va provista de una clave de observaciones muy resumida, con el fin de evitar



una larga y tediosa exposición descriptiva de cada cromatograma.

Resumiendo los aspectos más destacados deducidos de este estudio, se concluye que:

a) La fase móvil binaria EtOH: H<sub>2</sub>O 1:4 se muestra muy apropiada para la realización del desarrollo cromatográfico de todos los bisdiazarsenazos investigados. Los valores R<sub>F</sub> calculados para ambos isómeros son sustancialmente idénticos ( $0,82_5 \pm 0,02_5$  a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Los cromatogramas de los diversos "p-arsenazo III" muestran un estrato principal de color azul-morado, mientras que los productos "arsenazo III" lo exhiben de color azul-verdoso (Tabla XII, nos. 1-5). Además, los productos II, VI y VII revelan la presencia de una cierta proporción de un componente adicional de valor R<sub>F</sub> ligeramente superior al de la zona principal, de color violeta débil poco perceptible, que avanza en forma de aureola solapado con la mancha o estrato principal. El arsenazo III más puro (prod. IX) no evidencia, en cambio, aparte de una mancha principal bien definida, otra cosa que una débil mancha de color violeta que migra con la fase móvil, mientras que, el arsenazo III degradado térmicamente o impurificado muestra un comportamiento distinto, ya que aparece una mancha rosada ligeramente por debajo de la zona cromatográfica principal, así como una mancha de color violeta que migra prácticamente con la fase móvil, precedida de una cola poco perceptible. Se confirma, así pues, que el producto X constituye un arsenazo III menos puro que el producto IX, según se ha venido sosteniendo reiteradamente hasta el presente lugar.

b) El sistema binario MeOH: H<sub>2</sub>O 1:4, aunque ha sido investigado como menor detalle que el EtOH: H<sub>2</sub>O, muestra también muy favorables características para el desarrollo cromatográfico, similares a las del sistema EtOH: H<sub>2</sub>O, si bien la menor solubilidad del reactivo en este sistema se traduce en la obtención de valores R<sub>F</sub> más bajos (Tabla XII, no. 9).

c) Los sistemas ternarios n-BuOH: MeOH: H<sub>2</sub>O y n-BuOH: EtOH: H<sub>2</sub>O también constituyen fases móviles muy apropiadas para el desarrollo cro-

2000年12月29日

papel ascendente.

Producto	Nº	Fase Móvil	Relación	°C	Horas	R f	R' f	R'' f	Observaciones
II	1	EtOH:H O 2	1:4	25±1	14	0,84 0	0,85 0	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 8, \overline{IV}$
VI	2	EtOH:H O 2	1:4	25±1	14	0,80 9	0,81 8	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 8, \overline{IV}$
VII	3	EtOH:H O 2	1:4	25±1	14	0,80 8	0,83 8	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 8, \overline{IV}$
IX	4	EtOH:H O 2	1:4	25±1	13	0,84 5	1,00	-	R f $\overline{1}, 6, 13, \overline{IV}$ ; R' f $\overline{3}, 7, \overline{IV}$
X	5	EtOH:H O 2	1:4	26±1	14	0,82 5	0,85 3	1,00	R f $\overline{3}, 7, \overline{IV}$ ; R' f $\overline{1}, 7, 13, \overline{V}$ ; R'' f $\overline{3}, 4, 7, \overline{IV}$
II	6	n-BuOH:EtOH:H O 2	1:1:4	32±2	34	0,62 4	0,65 5	0,67 4	R f $\overline{3}, 5, 6, \overline{III}$ ; R' f $\overline{1}, 6, \overline{VII}$ ; R'' f $\overline{2}, 8, \overline{IV}$
II	7	n-BuOH:EtOH:H O 2	2:1:3	28±3	37	0,46 6	0,50 5	0,52 5	R f $\overline{1}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 5, 9, \overline{IV}$ ; R'' f $\overline{3}, 7, \overline{III}$
II	8	n-BuOH:EtOH:H O 2	2:1:1	22±2	28	-	-	-	11, 12, I, IV, VI, III, II (colores por este orden de abajo hacia arriba)
VII	9	MeOH:H O 2	1:4	30±2	7	0,69 2	0,71 8	-	R f $\overline{1}, 7, 10, \overline{VII}$ ; R' f $\overline{3}, 4, 9, \overline{II}$
VII	10	n-BuOH:MeOH:H O 2	1:1:4	30±2	33	0,75 2	0,71 8	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{VI}$ ; R' f $\overline{3}, 7, \overline{IV}$
VII	11	n-BuOH:EtOH:H O 2	0,5:1:4	28±2	27	0,72 0	0,73 9	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{VI}$ ; R' f $\overline{3}, 7, \overline{II}$
VII	12	n-BuOH:EtOH:H O 2	1:1:3	28±2	28	0,42 6	-	-	R f $\overline{1}, 4, 9, \overline{1}$ , borde superior de la mancha de color violeta.
VII	13	n-BuOH:EtOH:H O 2	1:1:4	32±2	34	0,64 7	0,70 0	0,72 3	R f $\overline{4}, 9, \overline{3}$ ; R' f $\overline{1}, 6, \overline{VII}$ ; R'' f $\overline{2}, 6, \overline{IV}$
VII	14	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	0,1:1:4:0,1M	28±2	24	-	-	-	5, 9, I
VII	15	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	0,3:1:4:0,1M	28±2	25	0,59 6	0,67 9	-	R f $\overline{4}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{10}, 3, 9, \overline{II}$
VII	16	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	0,5:1:4:0,1M	25±1	19	0,52 2	0,61 0	-	R f $\overline{5}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{3}, 9, \overline{IV}$
VII	17	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	1:1:4:0,1M	30±2	29	0,50 5	0,53 6	-	R f $\overline{1}, 5, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 8, \overline{IV}$
VII	18	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	1:1:4:0,01M	30±2	29	-	-	-	(5, 9, VII)
VII	19	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	1:1:4:0,025M	30±2	31	0,52 4	0,57 2	-	R f $\overline{5}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{3}, 9, \overline{IV}$
VII	20	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	1:1:4:0,1M	30±2	30	0,43 5	0,52 4	-	R f $\overline{5}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{3}, 9, \overline{IV}$
VII	21	n-BuOH:EtOH:H O; ClO Na 2 4	1:1:4:0,25M	30±2	48	0,32 9	0,37 2	-	R f $\overline{5}, 9, \overline{1}$ ; R' f $\overline{2}, 8, \overline{III}$
VII	22	n-BuOH:EtOH:H O; AcH 2	1:1:4:1	29±1	22	-	-	-	(5, 9, I)
VII	23	n-BuOH:EtOH:H O; Pirid. 2	1:1:4:1	29±1	22	0,69 0	-	-	R f $\overline{1}, 7, \overline{VII}$
VII	24	n-BuOH:EtOH:H O; NH OH 2 4	1:1:4:1	29±1	22	0,72 5	0,74 5	0,75 8	R f $\overline{3}, 7, \overline{VIII}$ ; R' f $\overline{1}, 6, \overline{VII}$ ; R'' f $\overline{2}, 6, \overline{IV}$

(1) Banda, zona o mancha principal más fuertemente coloreada

(2) Banda, zona o mancha contigua, solapada con la principal

(3) Banda, zona o mancha netamente diferenciada de la principal

(4) Zona central (base de oálculo de valores R<sub>p</sub>) precedida de cola poco perceptible

(5) Banda, zona o mancha precedida de cola muy pronunciada

(6) Banda, zona o mancha con forma de penacho o de punta de lanza

(7) Banda o zona en forma de estrato o mancha bien definidos

(8) Banda, zona o mancha en forma de aureola

(9) Banda, zona o mancha de avances irregular, o de coloración muy difuminada

(10) Presencia de un frente o mancha más o menos perceptible y difuminado que migra más de prisa que la mancha principal en forma de punta de lanza

(11) Muy poca migración del frente coloreado

(12) Solapamiento de varias colas muy pronunciadas de colores distintos muy contrastados

(13) Presencia de una banda o mancha poco perceptible que migra con velocidad aproximadamente igual que la fase móvil

(I) azul-morado

(II) azul-grisáceo tenue

(III) rosa débil

(IV) violeta (intensidad variable)

(V) azul verdoso

(VI) gris neutro

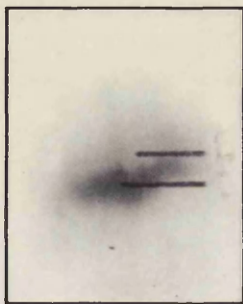
(VII) azul intenso

(VIII) anaranjado

matográfico, siendo particularmente recomendables las relaciones 1:1:4 (Tabla XII, nos. 10 y 13). La adición de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  empeora drásticamente las características del sistema, habiéndose obtenido cromatogramas inutilizables en todos los casos en que se ha realizado tal adición. Del estudio de la Tabla XII se concluye, que la incorporación de n-BuOH a los sistemas binarios  $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$  resulta beneficiosa hasta una cierta relación. Sin embargo, sobrepasada la relación óptima, el exceso de n-BuOH crea una gran insolubilidad, que da lugar a un avance muy lento del frente de reactivo (Tabla XII, no. 8). En este caso, aunque se trata del producto II - algo diferente del VII -, resulta interesante observar la formación de cuatro manchas de colores distintos, precedidas de colas muy pronunciadas.

d) Los ensayos realizados con mezclas ternarias n-BuOH: EtOH:  $\text{H}_2\text{O}$  adicionadas con  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , manteniendo constante el contenido salino al tiempo que se estudió la variación de la relación de n-BuOH en la mezcla (Tabla XII, nos. 14-17), mostraron resultados poco satisfactorios, debido a las características poco definidas de los cromatogramas, disminuyendo igualmente la solubilidad del "p-arsenazo III" (valores del  $R_f$  principal más pequeños) a medida que se incrementó la proporción de n-BuOH.

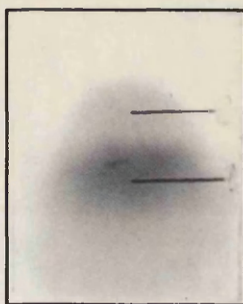
e) Los ensayos realizados con este mismo tipo de mezclas, ternarias, procediendo a variar en este caso la molaridad del contenido salino dentro de la mezcla seleccionada como óptima, manteniendo constantes las relaciones entre los componentes de esta última (Tabla XII, nos. 18-21), tampoco suministraron resultados satisfactorios, siendo tanto menores los valores  $R_f$  (principales) cuando mayor fué la molaridad del medio salino. Observando los valores  $R_f$  incluidos en la Tabla XII, puede observarse cómo el aumento de la concentración salina del medio se traduce en un efecto análogo al ocasionado por el incremento de la proporción de n-BuOH para los cromatogramas nos. 14-17, si bien el efecto in-



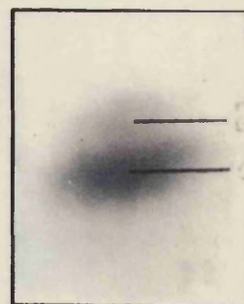
No. 1



No. 3



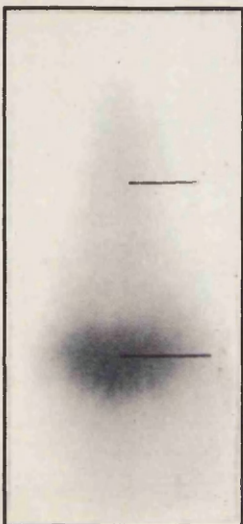
No. 10



No. 11



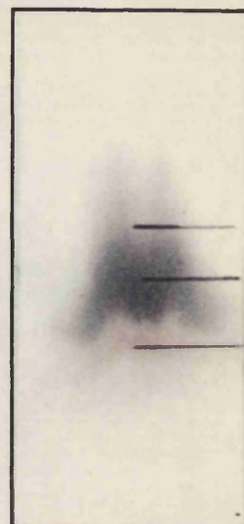
No. 6



No. 9



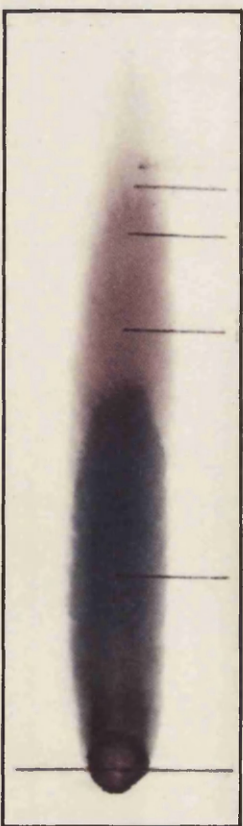
No. 13



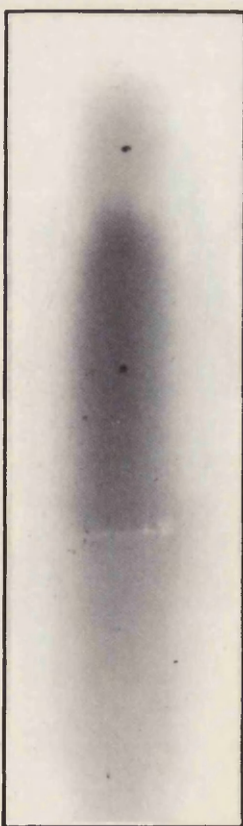
No. 24



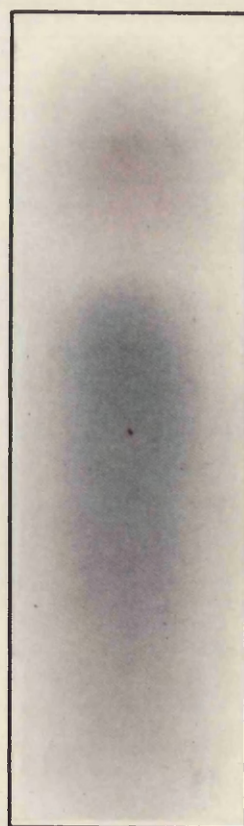
No. 5



No. 8



No. 17



No. 19

solubilizador observado parece ser más acusado para el  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , que para el  $n\text{-BuOH}$ . En ambos casos, existe una concentración o proporción mínima del componente variable, rebasada la cual se obtienen cromatogramas totalmente inutilizables (nos. 14 y 18).

f) Los ensayos de mezclas cuaternarias (Tabla XII, nos. 22-24), obtenidas por incorporación de un nuevo componente de características de polaridad muy diferentes a la mezcla ternaria seleccionada como óptima, no dieron resultado satisfactorio más que en el caso de la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , aunque los mismos se mostraron inferiores a los suministrados por la mezcla ternaria de base.

De todo lo expuesto se infiere la dificultad interpretativa que ofrece el estudio cromatográfico, ya que no resulta fácil concluir si la presencia de colas, zonas secundarias de migración, aureolas solapadas con la mancha principal, frentes de avance con la fase móvil, estratificación de varias zonas coloreadas, etc. se debe a la presencia de impurezas, productos de degradación térmica, oxidación fenólica, especies protolíticas o a la separación de isómeros geométricos, lo que consideramos más probable.

Parece oportuno hacer constar en este lugar la carencia absoluta de antecedentes bibliográficos sobre este tipo de estudio, aplicado tanto a los arsenazos como a los bisdiazarsenazos.

#### 1.4.12 Protonización visible de los bisdiazarsenazos

=====

El fenómeno de protonización se da con frecuencia para numerosos reactivos metalocrómicos en medio más o menos fuertemente ácido. Tal fenómeno, que consiste en la captación de uno o más protones por la molécula eléctricamente neutra del reactivo, como consecuencia de la resonancia de la misma entre diversas estructuras nucleófilas, puede ir o no acompañado por la aparición de intensos efectos batocrómicos, comparativamente con el color propio del reactivo en medio neutro o débilmente ácido.

Es bien conocido el hecho de que el arsenazo III se protoniza en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. virando el color rojo-grosella propio del reactivo a verde-esmeralda intenso. Sin embargo, en un medio tan ácido como el constituido por  $\text{ClH}$  11M, nosotros no hemos podido observar la aparición de tal fenómeno, lo que no tiene otra explicación que la derivada de una acidez real (actividad  $\text{a}_{\text{H}^+}$ ) o valor  $\text{H}_0$  insuficientes, en términos de la función de acidez de Hammet (57). Realizado el extenso estudio comparativo entre las propiedades de los diversos bisdiazarsenazos sintetizados, según se ha ido exponiendo hasta este lugar, pareció interesante la inclusión de un aspecto comparativo adicional referente a los mismos, cual es el estudio de las características cualitativas del mencionado fenómeno de protonización.

Para tal fin, debido a constituir el medio más ácido disponible, se procedió a añadir 10 ml. de  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado a 1 ml. de solución de 1,000 mg./ml de cada colorante.

Los "p-arsenazo III" más puros (productos II, VI y VII) mostraron un neto viraje instantáneo y reversible de color, pasando de violeta a verde-esmeralda, mientras que, los productos más degradados (IV y V) no acusaron el menor síntoma de reaccionar, quedando sus soluciones de color más o menos anaranjado. Sin embargo, el producto III (menos degradado) aún mostró la aparición de tal fenómeno de manera suficientemente perceptible.

El arsenazo III más puro (producto IX) se comporta de manera exactamente igual a los "p-arsenazo III" más puros virando instantánea y reversiblemente su color rojo-grosella a verde-esmeralda, pudiendo decirse lo mismo del producto X, menos puro o degradado.

Estas observaciones confirman, una vez más y de manera cualitativa, lo ya indicado en lugares anteriores con respecto a la extensión del proceso de degradación térmica. Los productos degradados IV y V no pueden referirse al "p-arsenazo III" de procedencia, siendo totalmente inutili-

zables para fines analíticos, mientras que, el producto III muestra haber experimentado una degradación no lo suficientemente intensa como para haber perdido totalmente su identidad como "p-arsenazo III". Lo mismo puede decirse de la muestra de "arsenazo III" parcialmente degradado o impurificado (producto X), si bien en este caso el producto se ha mostrado mucho más semejante al "arsenazo III" de partida.

Ha podido advertirse, además, una importante diferencia en las características de la protonización de los bisdiazarsenazos p- y o-sustituídos, consistente en la aparición gradual de colores intermedios a medida que aumenta la acidez del medio ( $\text{Cl O}_4\text{H } 1-12\text{M}$ ) para el "p-arsenazo III", mientras que el arsenazo III solamente evidencia un viraje definido para los valores más ácidos de dicho intervalo. De esto parece inferirse que el mecanismo de protonización del "p-arsenazo III" puede ser más complicado a constar de más etapas comparativamente con el arsenazo III.

Este punto será tratado con todo detalle en el caso del "p-arsenazo III" en la Sección Segunda de esta Memoria.

#### 1.5 FENOMENOS DE ISOMERIZACION Y EXCITACION DEL PALADIAZO Y ARSENAZO III EN SOLUCION ACUOSA

Como ya se indicó anteriormente en diversos lugares, algunos fenómenos observados en la realización del programa experimental que esta Memoria resume, hicieron sospechar desde muy pronto la existencia de equilibrios isoméricos a los que podría atribuirse la explicación de unos hechos, que aparentemente, no guardaban relación alguna con las expectativas teóricas que sirvieron de base para la programación de una serie de experimentos. Las cuestiones que se refieren concretamente a la aparición de dos máximos de absorción en soluciones acuosas de "p-arsenazo III" en la región 540-630  $\text{m}\mu$ , que exhiben relaciones  $\epsilon^{540} / \epsilon^{630}$  variables de unos productos a otros, así como las inesperadas características de los espectros de absorción obtenidos para diversas fracciones de los

eluatos de paladiazó y arsenazo III fijados previamente sobre resinas aniónicas no pudieron explicarse satisfactoriamente hasta la conclusión del programa experimental descrito en este capítulo.

La investigación que aquí se resume ha consistido en esencia en el estudio de los espectros de absorción en el visible de soluciones acuosas de arsenazo III y de "p-arsenazo III", que han sido sometidas a los siguientes procesos:

- a) Irradiación con luz (no monocromática) azul, verde y roja.
- b) Enfriamiento a 0°C
- c) Calentamiento a 80°C.
- d) Simple dilución de una solución más concentrada.

La técnica experimental seguida ha sido en cierto modo semejante a las empleadas por Brode y cols. (58) y Fisher y cols. (59, 60), que han estudiado los fenómenos fototrópicos-termotrópicos que se producen en diversas soluciones de ciertos azoderivados aromáticos, si bien nuestras limitadas disponibilidades instrumentales han implicado una simplificación muy sustancial de las mismas, lo que se ha traducido en la imposibilidad de llevar a cabo el tratamiento cuantitativo de los fenómenos observados.

Todos los ensayos descritos en este capítulo se han realizado empleando soluciones acuosas de los reactivos "p-arsenazo III" y arsenazo III más puros sintetizados (productos VII y IX, respectivamente).

Antes de pasar a describir los interesantes hechos experimentales advertidos por nosotros será muy conveniente proceder a una rápida revisión del progreso fundamental realizado en el complicado y sugestivo campo de la fotoquímica de las soluciones acuosas de compuestos orgánicos aromáticos, con el fin de comprender más fácilmente la enorme complejidad interpretativa que presentan los fenómenos referidos en este capítulo.

Ante la carencia absoluta de datos bibliográficos advertida, referente al comportamiento fotoquímico de sustancias del tipo de los arse-



199  
nazos o similares, nos vemos obligados a considerar lo que ocurre con otros sistemas moleculares, en general mucho más sencillos con el fin de poder entrever, aunque sea muy a "grosso modo" los posibles efectos físico-químicos que pueden derivarse del tratamiento a que hemos sometido las soluciones de "paladiazó" y "arsenazo III", ("paladiazó" = "p-arsenazo III").

Diversos autores (58-62) han estudiado los procesos de fotoisomerización cis-trans ("fototropismos") que experimentan las soluciones de diversos colorantes aromáticos derivados del azobenceno (o del azonaftaleno) sometidos a irradiación en medios disolventes orgánicos mediante el empleo de luz U.V. o visible a diferentes temperaturas. Los importantes cambios espectrales advertidos son explicados por dichos autores en términos de los equilibrios reversibles de interconversión cis-trans, más o menos favorecidos en uno u otro sentido, según las condiciones experimentales particulares de los diversos experimentos.

Hirshberg ha advertido la aparición de interesantes fenómenos coloreados reversibles, arbitrariamente denominados "fotocromismos", que se producen al irradiar con radiación  $\gamma$  (134) o  $\beta$  (135) soluciones mantenidas a muy baja temperatura de compuestos derivados de la biantrona o del espiropirano, presentando dichos fenómenos características semejantes a los obtenidos cuando la irradiación se lleva a cabo con luz ultravioleta (136, 137). Las variaciones de color inducidas se mantienen, al parecer, estables a temperaturas apropiadas. Como es natural tales efectos se derivan de la excitación de los estados fundamentales de la molécula mediante el aporte de energía (radiación electromagnética) introducido en el sistema.

En el año 1950 aparece una interesante publicación (138) referente a la determinación de los valores de las constantes de disociación de sistemas conjugados ácido-base en estados electrónicos excitados (valores  $K^*$  y  $pK^*$ ) sacando partido de los espectros de absorción (estado molecular fundamental) característicos del par ácido-base en cuestión y de

la variación de la intensidad de los máximos de absorción de los espectros de fluorescencia en función del pH, correspondientes a estados electrónicos excitados de dicho par conjugado. Mediante consideraciones termodinámicas sencillas basadas en el balance energético implicado por el ciclo (ciclo de Förster) estado fundamental-espectros de absorción-irradiación con luz U.V.-emisión luminosa (fluorescencia) se calculan los valores  $pK^*$  conocidos los correspondientes valores pK (estado fundamental) del sistema ácido-base conjugado particular. El impacto derivado de esta publicación no tardó en dejarse sentir juzgando por la proliferación de publicaciones "in crescendo" que se advierte sobre el particular en los últimos quince años. Sin entrar en aspectos de detalle sobre estas cuestiones sencillas en sus principios, pero extremadamente complicadas en su realización experimental, diremos que según el estado electrónico al que se pretenda excitar la molécula se recurre al empleo de técnicas basadas en la irradiación con luz U.V. en soluciones tamponadas (emisión de fluorescencia; aplicación a estados electrónicos inferiores de excitación "singletes"; aplicable únicamente a sistemas ácido-base que muestren fluorescencia), irradiación intermitente de alta frecuencia con luz U.V. de gran intensidad procediendo al registro espectrográfico de los espectros de absorción correspondientes ("flash-photolysis" method; "Blitzlichtmethode") (139, 140, 141) aplicable para la determinación de valores  $pK^*$  correspondientes a estados electrónicos más excitados, (estado "triplete" excitado menos energético), registro de los espectros de fosforescencia (generalmente no aplicable a sistemas líquidos) (141), etc. Tales determinaciones se caracterizan por una gran incertidumbre (149) derivada de las importantes suposiciones teóricas y simplificaciones de tipo fundamental que es preciso realizar, así como de la inseguridad que puede existir en la asignación de estados electrónicos excitados correspondientes (142, 147) a cada sistema conjugado ácido-base (es-

pecialmente cuando se trabaja con estados electrónicos "tripletes" muy excitados). Los efectos de resonancia (142) y de "relajación del medio" (143, 144) adquieren una enorme importancia en estados electrónicos excitados, lo que es muy digno de tenerse en cuenta en los casos concretos de los bisdiazocarsonazos aquí considerados, de donde pueden derivarse fenómenos auténticamente inesperados y curiosos según se detallará en lugar oportuno.

En los últimos años se advierte un creciente interés por la determinación de los valores  $pK^{\text{ac}}$  en sistemas protolíticos (139, 145), de prototropía (146-148) y tautoméricos (149) recurriendo al empleo de las diversas técnicas cuyos fundamentos han sido brevemente tratados en lo que antecede.

Sin embargo, el progreso realizado en este nuevo e interesante campo abierto a la investigación es aún precario y sumamente equívoco por lo que se refiere a la inseguridad existente en la asignación de las magnitudes calculadas a procesos electrónicos concretos establecidos con certeza para el variable grado de excitación molecular producido. Los valores  $pK^{\text{ac}}$  calculados por diversos métodos suelen exhibir notables discrepancias (144) no imputables a errores experimentales, indicando así que ciertas de las suposiciones fundamentales que sirven de base a dichos métodos carecen del rigor indispensable preciso para poder ser consideradas como absolutamente válidas. Pese a los numerosos puntos oscuros, controversias y paradojas que rodean a todas estas cuestiones, existen indicios sumamente esperanzadores de que el progreso en este campo discurre por buenos cauces juzgando por los resultados obtenidos por Jaffé y cols. (142, 150), que en un intento de sistematizar los datos experimentales de que se dispone referente a los valores  $pK$  y  $pK^{\text{ac}}$  de determinados compuestos derivados del azobenceno han intentado llevar a cabo la correlación entre dichos valores en función de los grupos susti-

tuyontos del azobenceno recurriendo a la aplicación de una fórmula tan universalmente generalizada por su validez cual es la fórmula de Hammett (57, 151). Los resultados obtenidos, satisfactorios para los azobencenos monosustituídos e insatisfactorios en el caso de los azoxibencenos, permiten entrever que existen parámetros específicos para los diversos grupos sustituyentes de una determinada agrupación molecular mediante los cuales es posible realizar una estimación satisfactoria de los diferentes valores  $pK^*$ , conocido un valor  $pK^*$  de partida referente a un grupo sustituyente determinado de tal agrupación. Como corresponde a un nuevo y complicado dominio de la investigación pura, no dejan de ser frecuentes las contradicciones entre los puntos de vista sostenidos por diferentes autores, tanto por lo que se refiere a la aplicabilidad de la fórmula de Hammett (145) como por lo que respecta a la aplicabilidad de los diferentes métodos experimentales empleados para la determinación unívoca de valores  $pK^*$  en determinados niveles de excitación electrónica. Una prueba adicional del interés que este tipo de investigaciones suscita la constituye el reciente desarrollo de una nueva técnica experimental denominada "fotopotenciometría" (152), empleada para la determinación de los valores  $pK$  en sistemas protolíticos en estados electrónicamente excitados.

La excitación de los estados fundamentales de las moléculas suele revestir características transitorias (duración del estado de equilibrio excitado del orden de  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  seg.) (138, 144), aunque los estados de excitación permanentes no son tan raros como pudiera creerse (138, 149) una vez desaparecido el estímulo energético causante de la excitación.

Como es natural, los estados excitados confieren a las moléculas de partida propiedades físico-químicas radicalmente distintas de las correspondientes a los estados fundamentales, no siendo infrecuentes variaciones entre los valores  $pK$  y  $pK^*$  tan enormes como de un orden de magnitud  $10^6$  -  $10^7$  (139, 141, 147) o incluso de  $10^{19}$  (149). En la mayoría de

los casos, la excitación se traduce en un notable incremento de la acidez de la molécula ácida de partida (139, 146), no existiendo más que un precedente bibliográfico (63), relativo a azocolorantes aromáticos en estados excitados, en que se mencione que ocurre lo contrario. Según se verá más adelante, también nosotros creemos poder afirmar que la excitación del estado fundamental de los bisdiazoarsonazos va acompañada por un considerable incremento de la alcalinidad de sus soluciones acuosas.

Lo expuesto basta para adquirir una idea suficiente de lo difícil que resulta la interpretación unívoca de los fenómenos que pueden derivarse de la acción de los diferentes estímulos energéticos sobre las soluciones acuosas de unos compuestos molecularmente tan complicadas como los bisdiazoarsonazos "paladiazos" y "arsonazo III", que presentan fundamentalmente fenómenos de isomerismo geométrico, enlaces intramoleculares, procesos tautoméricos y de resonancia muy complejos y propiedades de excitabilidad electrónica de los estados fundamentales de sus moléculas totalmente desconocidos, aunque presumiblemente sumamente complicados.

Por esta razón, la naturaleza de los interesantes fenómenos que se pasará a describir a continuación no se considera definitivamente establecida, sino que únicamente se intenta su explicación recurriendo a las hipótesis más plausibles que nos es dado aplicar juzgando por la índole de los experimentos y observaciones experimentales inmediatas realizadas. No obstante, pese a la gran inseguridad que afecta al tratamiento explicativo de tales cuestiones, existen unos hechos experimentales suficientemente bien establecidos, que pueden constituir el sustrato básico y punto de arranque de nuevas investigaciones de tipo fundamental a realizar con técnicas experimentales adecuadas en un futuro próximo sobre un tema auténticamente inóvito y apasionante, que creemos justifican de por sí su inclusión en esta Memoria, pese a la innegable naturaleza empírico-cualitativa de los mismos.

### 1.5.1 Fenómenos fototrópicos

=====

La irradiación de soluciones acuosas  $1,9-2,5 \cdot 10^{-5} M$  de los citados reactivos empleando luz azul, verde y roja (no filtrada), procedente de sondas lámparas de incandescencia de dichos colores y 100 watios de potencia, durante períodos de tiempo comprendidos entre 30 minutos y varias horas condujo a los siguientes resultados:

a) Las variaciones espectrales observadas fueron menos acentuadas sistemáticamente para las soluciones de arsenazo III que para las de "p-arsenazo III".

b) El efecto fototrópico se acusa mucho más estensiblemente sobre el máximo de absorción secundario del "p-arsenazo III" (630-635 mμ), siendo más intenso en el caso de la irradiación con luz verde (fig. 15).

c) En el caso del arsenazo III el efecto fototrópico se traduce en un ligero decrecimiento de la absorbancia de su máximo (540-545 mμ), al tiempo que se advierte un notable incremento ("sensibilización") de su absorbancia en la región de las 650 mμ. Tales efectos son más pronunciados al irradiar con luz azul (~ 5% de efecto hipocrómico a 545 mμ; ~100% de efecto hiperocrómico a 650 mμ).

d) El efecto fototrópico producido en ambos casos muestra claramente la existencia de dos fases cinéticas; una inicial rápida (2-3 minutos) seguida de otra muy lenta, que parece tender al restablecimiento del espectro de absorción de la solución inicial (fig. 15).

e) La fase cinética lenta exhibe en todos los casos puntos isobéticos bien definidos localizados a 540, 605 y 660 mμ en el caso del "p-arsenazo III" y a 400, 500 y 600 mμ en el caso del arsenazo III.

f) Pese a lo que pudiera suponerse, el efecto fototrópico causado por el propio haz luminoso del espectrofotómetro es considerablemente más acusado para las soluciones de arsenazo III que para las de "p-arsenazo III".

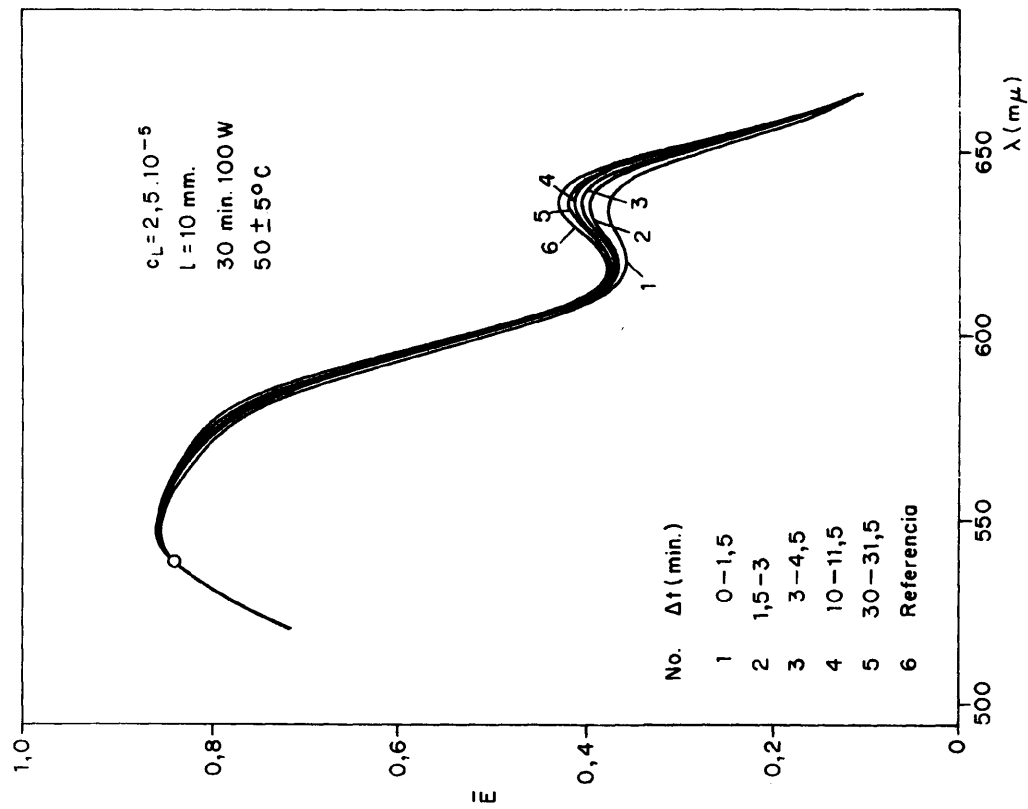


FIG. 15. — FOTOTROPISMO DEL "p-ARSENAZO III" PRODUCIDO POR IRRADIACION CON LUZ VERDE.

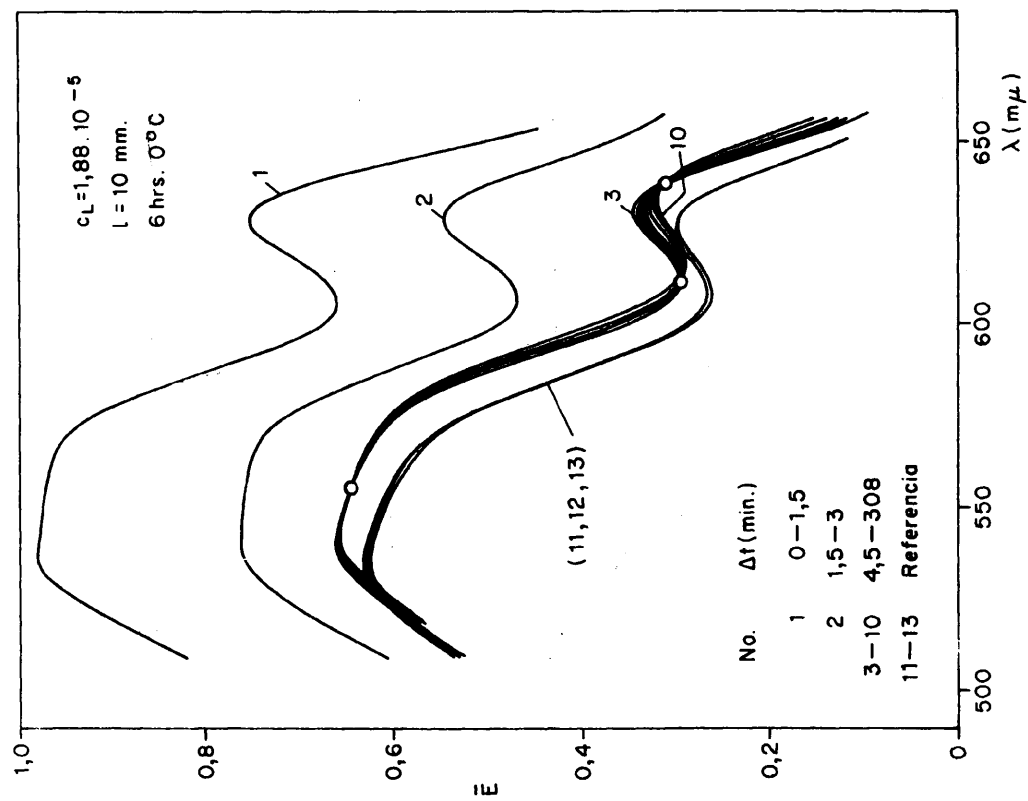


FIG. 16. — VARIACIONES ESPECTRALES CINETICAS TÍPICAS DE TERMO-TROPISMO-FOTOTROPISMO DEL "p-ARSENAZO III".

g) Creemos que los fenómenos observados no deben reflejar sino muy débilmente los hechos experimentales verdaderos, ya que como consecuencia de la irradiación de las disoluciones en las cubetas espectrofotométricas, las mismas adquieren una temperatura elevada ( $55 \pm 5^\circ\text{C}$ ), que tiende a invertir rápidamente el sentido del desplazamiento de los equilibrios fototrópicos isoméricos inducidos.

De todos estos hechos se concluye que las características luminosas y de temperatura del ambiente pueden ser responsables de un ligero desplazamiento de los equilibrios de interconversión isomérica en soluciones acuosas de "p-arsonazo III" o de "arsonazo III", lo que puede traducirse en la obtención de las variables relaciones  $E_{\text{máx.}} / E'_{\text{máx.}}$  advertidas para las diversas muestras de paladiazó preparadas. Esto queda muy claramente reflejado analizando la fig. 15.

No deja de resultar sorprendente, sin embargo, que los acusados cambios espectrales que se advierten en la fig. 15 para la banda de absorción secundaria (630-635 mμ) del "paladiazó" no se correspondan con variaciones espectrales equivalentes a 540 mμ (máximo de absorción principal), en cuyas proximidades (535 mμ) se localiza un punto isosbástico. Sin embargo, en la región de las 575 mμ, que corresponde a la localización de los máximos de absorción del paladiazó obtenidos para algunas de las soluciones cluidas de una muestra del reactivo fijada sobre resina aniónica (1.4.10, fig. 10-III) se advierten apreciables modificaciones espectrales, lo que hace pensar en la presencia de un equilibrio de interconversión isomérica establecido entre especies que absorben preferentemente a 570-580 y a 630-635 mμ, sin intervención alguna, en este caso, de las que lo hacen a 540 mμ.

Además, la ausencia de puntos isosbásticos en la primera fase cinética (rápida) y la presencia de los mismos en la fase cinética lenta del proceso de reconversión isomérica, parece indicar que el efecto fototrópico da lugar inicialmente al establecimiento de equilibrios entre



más de dos isómeros, concluyendo con un equilibrio entre dos isómeros. En la fase cinética rápida es probable la coexistencia de equilibrios entre formas cis-cis, trans-trans y trans-cis, derivados del establecimiento de un estado de conjugación transitorio diferente entre los dos grupos diazo de los arsenazos, que pueden dar lugar a más de dos tipos de sistemas reversibles con propiedades de absorción luminosa diferentes (61).

#### 1.5.2 Fenómenos termotrópicos a baja temperatura

=====

Se procedió a enfriar durante varias horas a 0°C en vaso Dewar y en la oscuridad una serie de soluciones acuosas de ambos reactivos, pasando a registrar a continuación y con la mayor rapidez posible los espectros de absorción correspondientes a tales soluciones.

Los numerosos resultados experimentales obtenidos pueden generalizarse en los siguientes puntos:

a) En la mayoría de los casos se obtuvieron cambios muy notables en la forma de los espectros de absorción de las soluciones de partida, mostrando tales resultados características sumamente irreproducibles.

b) Al igual que se describió en el opógrafo precedente, la cinética del proceso termotrópico de interconversión isomérica (fig. 16) muestra en el caso del "p-arsenazo III" dos fases claramente diferenciadas: fase rápida (3-4 minutos), caracterizada por la ausencia de puntos isobósticos (espectros 1 y 2; equilibrios entre más de dos isómeros) y fase lenta, que exhibe puntos isobósticos perfectamente definidos a 530, 605 y 660 mμ, (espectros 3-10; equilibrio entre dos isómeros). La fase cinética rápida se caracteriza por una gran exaltación de la absorbancia de los dos máximos de absorción del "p-arsenazo III"; por un decremento muy notable de la relación  $E^{545} / E^{635}$  que pasa desde 1,30 a 1,39 en 90 segundos alcanzando el valor 1,93 en 3 minutos. A continuación, en el transcurso de la fase cinética lenta, parecen tender a restablecerse estados de equilibrio próximos al inicial ( $E^{545} / E^{635} \rightarrow 2,1$ ).

Al igual que se hizo constar en relación con la discusión de la fig. 15, tampoco en este caso puede observarse que las variaciones espectrales advertidas para el máximo de absorción secundario en el intervalo de tiempo implicado por la fase cinética lenta, tengan lugar a expensas de variaciones espectrales semejantes de signo contrario en la región de absorción del máximo principal. Además, en el caso ahora considerado, el punto isosbético no se localiza a 535 sino a 560  $m\mu$ , mostrándose también desplazada batocrómicamente la región espectral de la banda de absorción principal donde las variaciones correspondientes son máximas. Tales hechos se advierten inmediatamente comparando las figs. 15 y 16.

En la fig. 16 puede apreciarse, además, perfectamente el efecto fototrópico producido por el haz luminoso del propio instrumento (espectros 11-13), obtenido procediendo a registrar por tres veces consecutivas el espectro de una misma solución de "p-arsenazo III" no sometida a tratamiento previo alguno.

c) En el caso del "arsenazo III", los fenómenos se muestran aún más irreproducibles, exhibiendo igualmente una fase cinética inicial rápida, que muestra ausencia de puntos isosbéticos (3-4 minutos), careciendo el proceso, al parecer, de fase cinética lenta. Es decir, que tras un corto período de evolución cinética rápida, parece como si el proceso de reconversión de equilibrios se detuviera, independientemente de las relaciones isoméricas (entre más de dos isómeros) establecidas en cada caso. El fenómeno termotrópico-fototrópico, puede conducir en este caso a resultados muy distintos (fig. 17): aparición inicial de efectos hipercrómicos muy acusados en la banda de absorción principal (540  $m\mu$ ) y en la región de las 600-700  $m\mu$ , restableciéndose al cabo de pocos minutos la forma inicial del espectro de la solución de partida (espectro I), observándose únicamente un notable efecto hipercrómico "residual" en la región de las 650  $m\mu$  (espectro II); aparición de una segunda banda de absorción, (espectros III y IV), cuyos máximos se sitúan a 655  $m\mu$  exhibiendo un coeficiente de extinción molecular muy variable (2-4 veces inferior al del

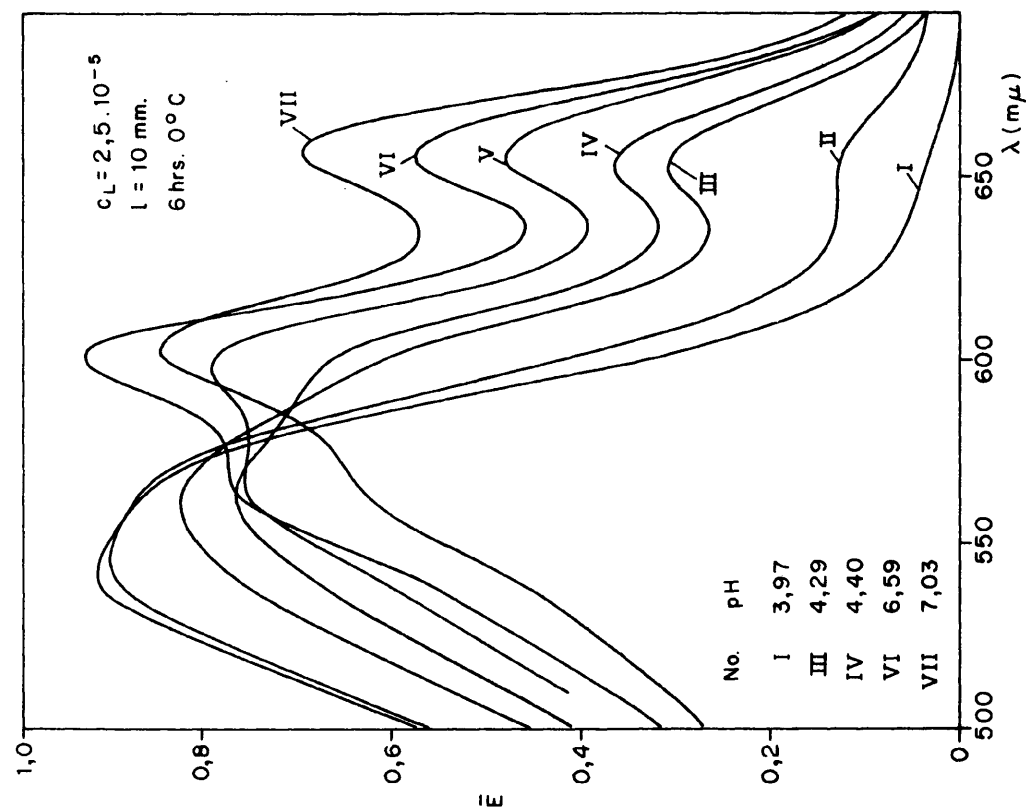


FIG. 17. — TERMOTROPISMOS TÍPICOS DEL "ARSENAZO III" PRODUCIDOS POR ENFRÍAMIENTO.

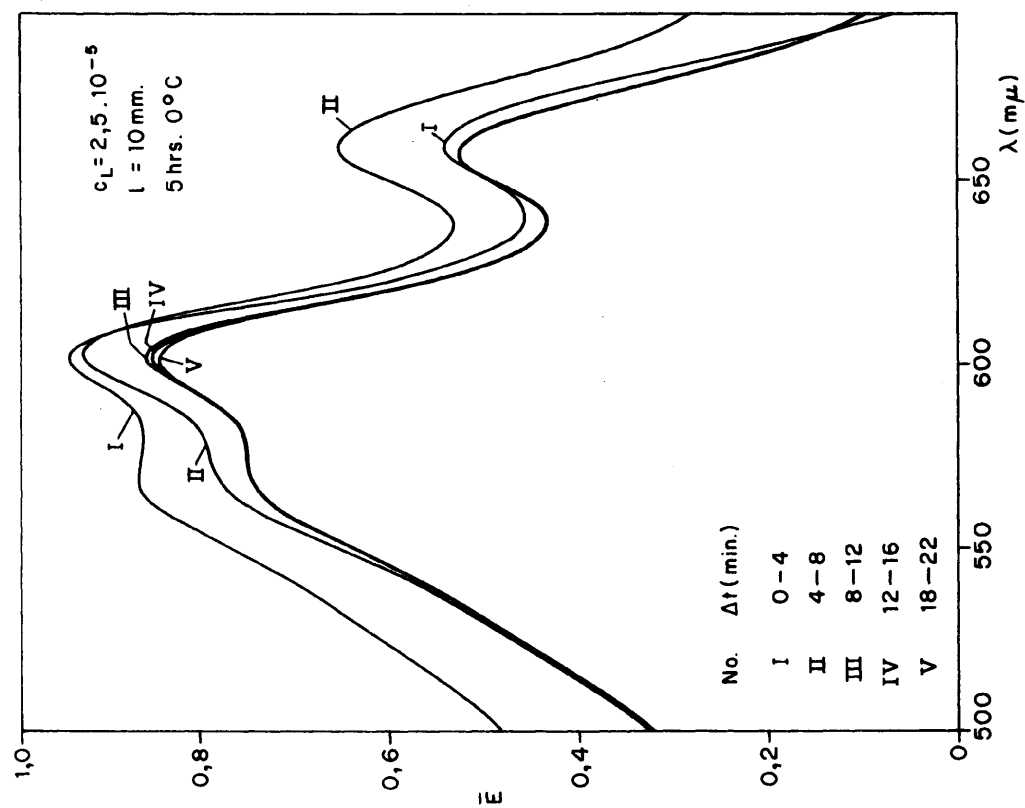


FIG. 18. — VARIACIONES ESPECTRALES TÍPICAS DE TERMOTROPISMO-FOTOTROPISMO DEL "ARSENAZO III" (OBTENCIÓN DE UNA SOLUCIÓN "AZUL")

máximo de absorción principal, que ha experimentado simultáneamente un desplazamiento batocrómico más o menos intenso) mostrando tales soluciones un color morado muy semejante al característico del "p-arsenazo III"; aparición de tres máximos de absorción en la región espectral de 560-650 mμ, advirtiéndose claramente la hibridización de dos bandas de absorción en el intervalo 560-600 mμ (espectro V), mostrando tales espectros inconfundibles semejanzas con los obtenidos para algunas soluciones eluidas a partir de una muestra de "arsenazo III" fijada sobre resina aniónica (1.4.10, fig. 12-II); modificación total del espectro transformándose el color rojo-grosella de la solución inicial del arsenazo III en azul intenso (espectro VI). Este último caso es auténticamente interesante, pues la solución "azul" obtenida se muestra muy estable indefinidamente.

En la fig. 18 se reproducen las características espectrales y cinéticas típicas de la transformación "azul" aludida, que al igual que la solución de "p-arsenazo III" muestra una fase cinética inicial rápida (4-5 minutos; espectros I y II) caracterizada por la ausencia de puntos isobésticos, seguida de una fase cinética mucho más lenta que la observada para el "p-arsenazo III", que también muestra la presencia de puntos isobésticos. En consecuencia, a partir de este lugar se hablará de las formas "roja" y "azul" del "arsenazo III", con objeto de distinguir entre soluciones cuyo espectro es del tipo I y del tipo VI (fig. 17), respectivamente. La transformación a la forma "azul" implica la desaparición total del máximo de absorción principal de la solución de partida (540-545 mμ), apareciendo una nueva banda de absorción principal y otra secundaria, cuyos máximos se localizan a 600 y 655 mμ, respectivamente. Sin embargo, la relación entre máximos  $E^{600} / E^{655}$  no se mantiene constante de un ensayo a otro. Experimentos similares de enfriamiento realizados con soluciones de arsenazo III más concentradas ( $2,5-5 \cdot 10^{-5} M$ ) mostraron de manera concluyente que también en tales casos tiene lugar la aludida interconversión a la forma "azul", si bien para alcanzar tal resultado se

requieren períodos de enfriamiento a 0°C tanto más prolongados, cuanto mayor es la concentración de la solución del reactivo (10-20 horas). Sin embargo, hemos podido comprobar que la interconversión resulta mucho más fácil de lograr realizando dos ciclos de enfriamiento sucesivos (4-6 horas a 0°C cada vez) en la oscuridad, con exposición intermedia de las soluciones enfriadas a la luz solar. En general, según concluimos del análisis de los numerosos espectros de absorción obtenidos en las diferentes fases del proceso, para estas soluciones más concentradas, el primer ciclo de enfriamiento se traduce en una variable "sensibilización" (efecto hipercrómico) de la banda de 650 mμ, de características irreproducibles, aunque tanto más acusadas cuanto menor es la concentración del reactivo, mientras que, la exposición luminosa, junto con la realización del segundo ciclo de enfriamiento, conducen a la transformación radical del espectro de absorción de tales soluciones, según corresponde a la obtención de la mezcla isomérica "azul" del arsenazo III. Ensayos de irradiación de la forma "azul" del arsenazo III, operando en condiciones experimentales similares a las descritas en el epígrafe precedente, mostraron que tal forma es sumamente estable, pues se obtuvieron variaciones espectrales muy poco importantes en todos los casos, que se tradujeron en la inducción de un ligero efecto hipocrómico sobre el máximo principal (600-605 mμ), mientras que, el máximo secundario (655 mμ) experimentó un ligero efecto hipercrómico.

La interpretación de los fenómenos que resume la fig. 17 resulta sumamente difícil. Por un lado, no creemos que las hipótesis basadas exclusivamente en el desplazamiento de equilibrios entre isómeros geométricos baste para explicar variaciones espectrales tan drásticas como las advertidas, por ejemplo, comparando los casos más extremos (espectros I, V y VI). Más bien nos inclinamos a admitir que junto con la presencia de dichos procesos, tiene lugar una excitación electrónica de intensidad variable del estado fundamental de la molécula del reactivo (forma "roja"), que puede dar lugar a la formación de especies tautomé-

ricas en estados electrónicos excitados, de características de estabilidad comparables (forma "azul") a las de las especies correspondientes al estado fundamental, cuya concentración es prácticamente despreciable en dicho estado fundamental. El resultado neto de dicha transformación extrema puede traducirse en desplazamientos cuantitativos del sentido de los equilibrios establecidos inicialmente entre las diversas especies tautoméricas del reactivo presentes en el estado electrónico fundamental. Hechos análogos, igualmente desconcertantes, han sido advertidos recientemente por Jaffé y cols. (149) en relación con el estudio de los valores  $pK$  (estado fundamental) y  $pK^*$  (estados electrónicos excitados) de tautomería en ciertas moléculas orgánicas de algunos azocompuestos (obtención de formas "azonio" puras). Como es sabido (142), la contribución de los efectos de resonancia en estados electrónicos excitados es muy superior a la contribución de los mismos en el estado fundamental de las moléculas aromáticas.

La enorme complejidad de los fenómenos de resonancia que es de suponer se produzcan en moléculas del tipo de los bisdiazarsenazos, permite suponer que pueden existir estados electrónicos excitados energéticamente muy próximos al estado fundamental, o bien, que la reestructuración electrónica derivada del proceso de "excitación" dé lugar a configuraciones electrónicas de estabilidad semejante, o incluso mayor, a la propia del estado fundamental. Como es natural, la índole de los experimentos realizados, no permite una mayor profundización sobre estas complicadas cuestiones.

La falta de reproducibilidad característica de este tipo de experimentos, unido a la compleja naturaleza intrínseca de los sistemas investigados, en conexión con el empleo de técnicas experimentales más bien rudimentarias por su insuficiencia, constituyen obstáculos insalvables a efectos interpretativos seguros sobre estos difíciles aspectos.

Las repercusiones que tal interconversión "roja"- "azul" puede te-

ner desde un punto de vista analítico o físico-químico, ignorando la existencia de tal fenómeno son obvias.

De estas observaciones se desprende la importante conclusión de que todo trabajo experimental a realizar empleando soluciones de "arsenazos", debe partir de dos premisas básicas, implicadas no solamente por el conocimiento del grado de pureza "química" de los mismos, sino que también y muy especialmente se debe basar el mismo en el empleo de soluciones "isoméricamente" bien definidas, lo que indudablemente se traducirá en una limitación de las condiciones experimentales extremas que es posible aplicar al sistema, sin que se produzcan variaciones de las magnitudes "constantes" espectrofotométricas características de tales reactivos, sobre cuya "constancia" se fundamenta precisamente la investigación a realizar.

#### 1.5.3 Fenómenos termotrópicos a temperatura elevada

=====

En la fig. 19 se reproducen los resultados obtenidos por calentamiento de soluciones  $2,5 \cdot 10^{-5} M$  de "p-arsenazo III" durante 24 horas a  $80^{\circ}C$  en condiciones de hermeticidad. La solución inicial, de color morado (espectro I), se tornó de color azul-morado (espectro II) dando lugar a la desaparición de los máximos a 540 y 630  $m\mu$ , desapareciendo también casi totalmente su máximo secundario característico localizado a 395  $m\mu$ , (no representado en la figura), apareciendo, en cambio, una nueva y ancha banda de absorción, cuyo máximo se sitúa a 600  $m\mu$ . El innegable parecido cualitativo de este espectro con los obtenidos para el "p-arsenazo III" en medios NaOH y  $ClO_4H$  concentrados -según se tratará en la Sección Segunda de esta Memoria, figs. 32 y 34- nos induce a pensar que el resultado obtenido no guarda relación directa con equilibrios entre isómeros geométricos, sino más bien de tautomería, derivado probablemente de efectos térmicos y solvocrómicos del medio. Sin embargo, la solución "azul" del "p-arsenazo III", a diferencia de lo que ocurre con la

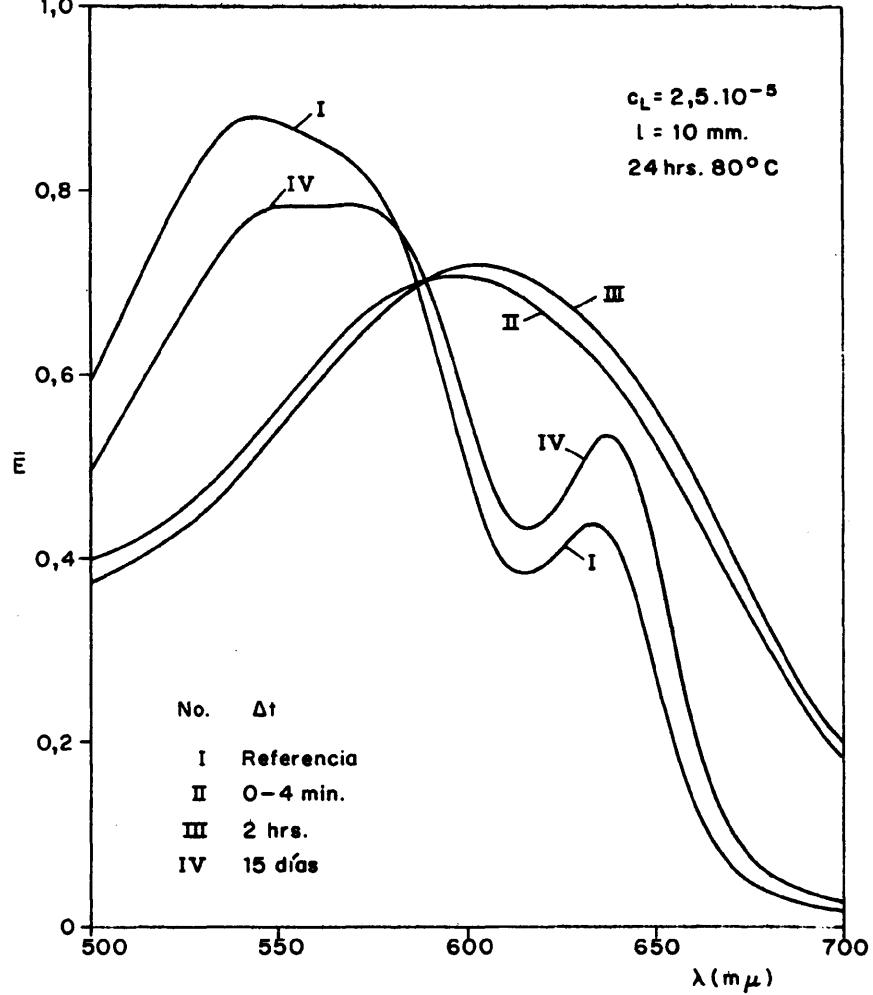


FIG. 19.—TERMOTROPISMOS DEL "p-ARSENAZO III" PRODUCIDOS POR CALENTAMIENTO.

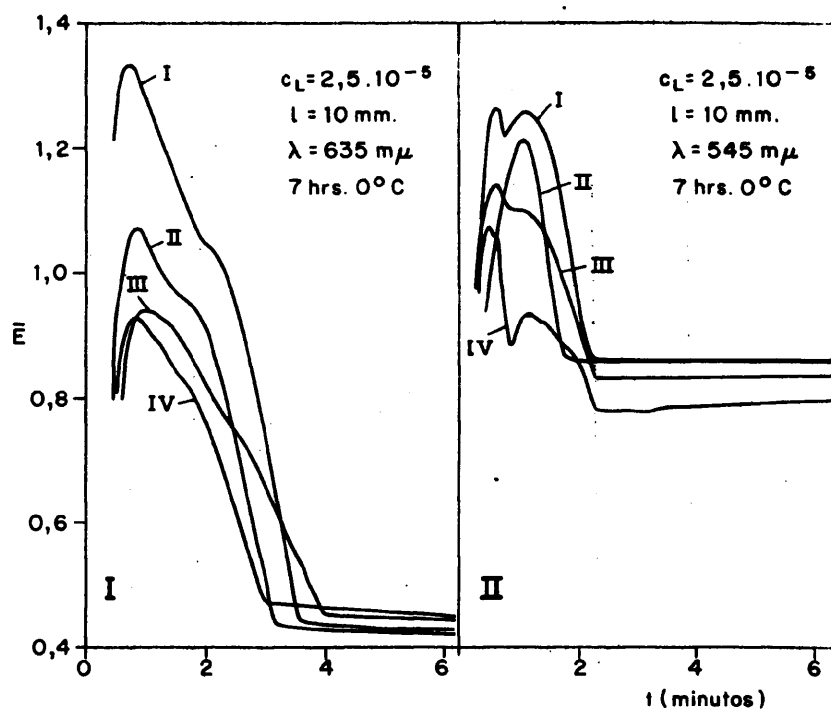


FIG. 20.—CINETICAS TIPICAS TERMOTROPICAS—FOTOTROPICAS DEL "p-ARSENAZO III".



correspondiente solución "azul" del arsenazo III, no se muestra estable con el tiempo, sino que tiende al restablecimiento de la forma espectral de partida (espectro I) como evidencia el espectro IV, correspondiente a la solución inicialmente "azul", registrado a los 15 días de su obtención. En nuestra opinión, al enfriarse la solución y en el transcurso del tiempo, se restablecen equilibrios tautoméricos semejantes a los de partida, teniendo lugar a continuación un reajuste de equilibrios, entre los diversos isómeros geométricos del reactivo.

En el caso del arsenazo III, la solución "roja" de partida se ha transformado en la forma "azul", siendo su espectro de absorción (fig. 17, no. VII) muy semejante al obtenido por enfriamiento (fig. 17, espectro VI) de algunas soluciones de arsenazo III.

A diferencia de lo observado para la correspondiente solución "azul" del "p-arsenazo III", la solución "azul" de arsenazo III obtenida térmicamente se mostró sumamente estable con el tiempo.

Al igual que todos los experimentos de interconversión realizados recurriendo a diversos métodos experimentales, la obtención de las formas azules de ambos reactivos por el procedimiento térmico indicado, mostró características sumamente irreproducibles, existiendo siempre una probabilidad relativamente pequeña de que tales variaciones espectrales extremas se produzcan.

Lo hasta aquí expuesto tiene un enorme interés en relación con los procesos de síntesis de ambos reactivos, ya que según el método seguido y en función de una determinada probabilidad estadística, pueden obtenerse reactivos, cuyas propiedades espectrofotométricas pueden diferir en sumo grado de unas muestras a otras, lo que quizás explique las dificultades halladas al proceder a la comparación de muestras de distintas procedencias, según se indicó en otro lugar (1.4.7).

1.5.4 Cinéticas características de los efectos termotrópicos-fo-  
totrópicos  
=====

En las figs. 20 y 21 se reproducen los resultados obtenidos en el estudio de las cinéticas de interconversión isomérica, empleando distintas soluciones acuosas  $2,5 \cdot 10^{-5}M$  de ambos reactivos, enfriadas previamente a  $0^{\circ}C$  en la oscuridad por espacio de 4-8 horas. Las muestras se extraen en todos los casos de un vaso Dewar a  $0^{\circ}C$ , procediendo acto seguido al registro de su evolución cinética, manteniendo constante en cada caso una longitud de onda previamente seleccionada. El intervalo de tiempo que media entre el tiempo cero (extracción de la muestra del vaso Dewar) y el comienzo del registro cinético (30 segundos) corresponde al tiempo muerto implicado por la extracción de la muestra, secado y transferencia de la cubeta desde el vaso Dewar al espectrofotómetro registrador. Como longitudes de onda más adecuadas se seleccionaron para el "p-arsenazo III" valores muy próximos a los correspondientes a sus máximos de absorción principal (545 mμ) y secundario (635 mμ), mientras que, para el arsenazo III se operó a 545, 565, 600 y 655 mμ, en virtud de las conclusiones inferidas de los resultados experimentales hasta aquí descritos. El estudio comparativo de ambas figuras permite realizar las siguientes conclusiones:

- a) Se confirman nuevamente las irreproducibles características de los fenómenos estudiados, juzgando por los diferentes valores de las absorbancias y por la variable forma de las funciones representadas.
- b) En todos los casos se distinguen netamente dos fases cinéticas diferentes, muy rápida la primera (2-4 minutos) y muy lenta la segunda, correspondiendo la primera al intervalo de ausencia de puntos isosbéticos, para ambos reactivos, mientras que la segunda va acompañada en el caso del "p-arsenazo III" por la formación de puntos isosbéticos típicos bien diferenciados, según se expuso anteriormente.
- c) Juzgando por la pronunciada tendencia ascendente del tramo

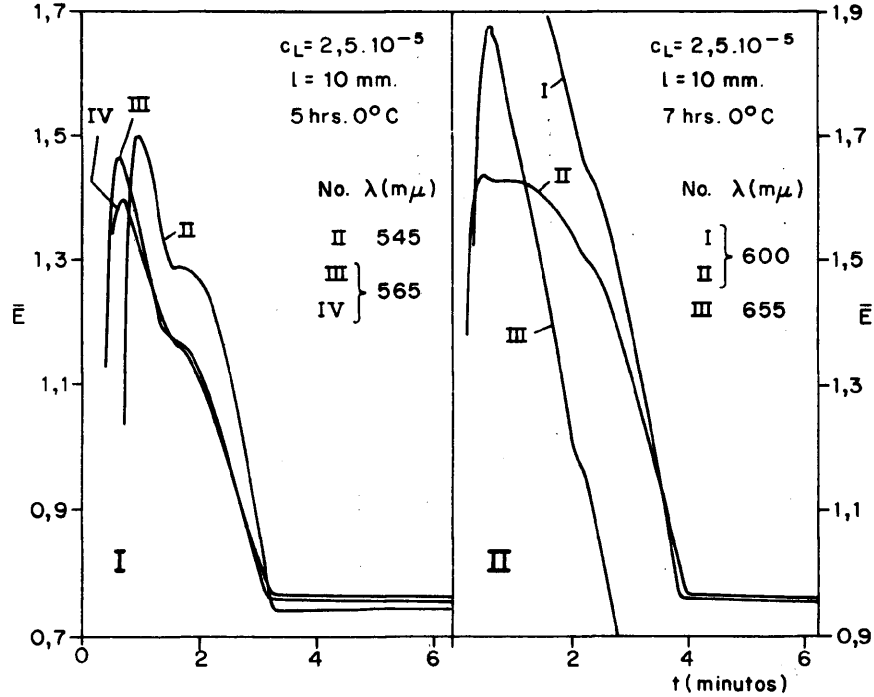


FIG. 21. — CINÉTICAS TÍPICAS TERMOTROPICAS — FOTOTROPICAS DEL "ARSENAZO III".

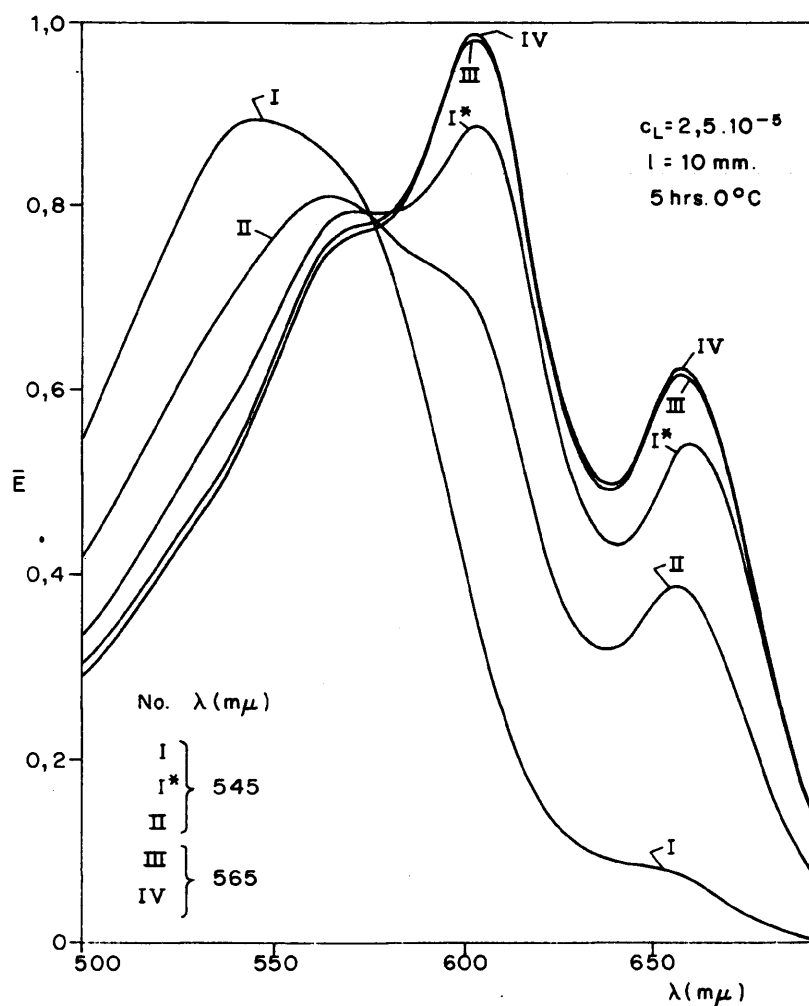


FIG. 22. — VARIACIONES ESPECTRALES TERMOTROPICAS — FOTOTROPICAS TÍPICAS DEL "ARSENAZO III".

inicial de las funciones registradas, todo parece indicar que el efecto fototrópico del propio haz luminoso del instrumento influye decisivamente sobre los resultados obtenidos, modificando rápidamente los estados particulares de los equilibrios de interconversión isomérica establecidos previamente, como consecuencia del proceso de enfriamiento en la oscuridad. Esta conclusión se confirma analizando la distinta forma de las funciones registradas para cada uno de los reactivos en función de la longitud de onda de "irradiación" (efecto fototrópico del haz luminoso del propio instrumento), empleada en cada caso particular. Como es natural, este efecto se superpone con el producido por la paulatina elevación de la temperatura de las muestras desde 0°C hasta la temperatura ambiente, ya que no se dispuso de dispositivo de termostatación alguno durante el período de tiempo implicado por cada registro cinético. Tal efecto termotrópico debe traducirse, igualmente, en un rápido desajuste de los equilibrios originalmente establecidos a 0°C.

d) La fase inicial del proceso (cinética rápida), muestra en algunos casos la presencia de dos máximos de absorbancia consecutivos para el "p-arsenazo III" (fig. 20-II), mientras que, algunas de las correspondientes funciones del "arsenazo III" muestran una clara discontinuidad entre la formación del máximo de absorbancia y la entrada en la fase de cinética lenta (fig. 21-I) no observándose, sin embargo, la aparición de dos máximos en ninguno de los casos investigados para el último reactivo.

e) Tampoco la segunda fase cinética (lenta) del proceso es rigurosamente reproducible, siendo mayores las divergencias para las soluciones de "p-arsenazo III". Resulta curioso observar que la duración de la fase cinética rápida depende para los dos reactivos de la longitud de onda de "irradiación" empleada. Para el "p-arsenazo III" la misma asciende a 3-4 minutos (635 mμ) o a unos 2-3 minutos (545 mμ), mientras que, para el "arsenazo III" la duración de tal proceso asciende a unos 3 (545 y 565 mμ) ó 4 minutos (600 mμ). En nuestra opinión, la existencia de estos fe-

nómenos constituye una prueba evidente de que existe un efecto fototrópico derivado de la acción del haz monocromático del instrumento sobre las soluciones enfriadas, solapándose dicho efecto con los efectos termotrópicos particulares experimentados por las disoluciones acuosas de los reactivos.

Para el arsenazo III, la segunda fase cinética (lenta) es relativamente reproducible, especialmente en los casos en que se obtienen soluciones "azules" del reactivo (fig. 21-I, cinéticas III y IV, fig. 21-II, cinéticas I y II).

La complicada naturaleza de los fenómenos que se producen en los sistemas considerados, sometidos al tratamiento descrito, así como el diferente comportamiento exhibido por las soluciones acuosas de los isómeros estructurales "p-arsenazo III" y "arsenazo III" saltan a la vista analizando los resultados reproducidos en las figs. 22 y 23.

En la fig. 22 se reproducen los espectros de absorción de varias soluciones de arsenazo III obtenidos a continuación de la conclusión de los experimentos cinéticos realizados a 545 mμ. La tendencia de las soluciones "rojas" de partida a transformarse en la forma "azul" se advierte en algunos casos, si bien dadas las características de irreproducibilidad de los experimentos, el mismo tratamiento experimental de las muestras puede dar lugar a modificaciones prácticamente nulas (espectro I) del espectro de la solución partida o a estados de interconversión intermedios entre las formas "roja" y "azul" (espectro II), que muestran un enorme parecido físico con los espectros de absorción de las soluciones de paladio (color morado), considerados desde el principio de esta Memoria como "típicos". Esta semejanza confirma las conclusiones realizadas anteriormente (1.4.7) a efectos de la propiedad general que exhiben, creemos que todos los arsenazos, consistente en la posibilidad de la aparición de dos o más máximos de absorción en la región 540-660 mμ, en condiciones experimentales favorables. Comparando los espectros de la fig. 12-II, correspon-

dientes a los eluatos del arsenazo III fijado sobre resina aniónica, con los reproducidos en la fig. 22 saltan a la vista inmediatamente sus grandes semejanzas, confirmando así las conclusiones adelantadas en otro lugar (1.4.10).

Finalmente, haremos alusión a un raro fenómeno observado ocasionalmente con soluciones procedentes de los experimentos cinéticos realizados a 545 mμ, directamente relacionado con la proximidad de los estados energéticos característicos de las interconversiones tautoméricas entre las formas "rojas" y "azules" del arsenazo III. En la fig. 22 se incluyen dos espectros designados con la notación I y I<sup>II</sup>, que difieren radicalmente en todas sus características. El espectro I se refiere a una solución cuya cinética se registró a 545 mμ procediendo a continuación al registro de su espectro. El color rojo-grosella que la misma exhibía en tal momento, unido a la forma de su espectro, que se asemeja extraordinariamente al espectro de la solución de partida (estado fundamental), parecen indicar que el proceso realizado no se ha traducido en ninguna transformación importante, prescindiendo del notable efecto hipercrómico que su espectro muestra en la región de las 650 mμ. Transcurridas 24 horas, se procedió nuevamente a la observación de los colores que mostraban las distintas soluciones, cuyos espectros se representan en la fig. 22, con objeto de comprobar si se había producido alguna variación apreciable de sus colores en tal lapso de tiempo. No se advirtió ninguna anomalía salvo en el caso de la cubeta que contenía la solución I, cuyo color seguía manteniéndose rojo-grosella si bien mostraba un pequeño punto de color azul-morado en la región superior del líquido. Al homogeneizar la solución invirtiendo la cubeta se produjo un fenómeno inesperado, consistente en el viraje instantáneo de la solución, cuyo color se transformó en azul intenso, exhibiendo entonces la solución indicada el espectro de absorción característico de la forma "azul" del "arsenazo III" (espectro I<sup>II</sup>). Así pues, por causas que suponemos relacionadas con un mecanis-

mo de excitación electrónica del estado fundamental de la molécula del "arsenazo III", la "irradiación" de soluciones del reactivo, previamente enfriadas a 0°C, empleando radiación luminosa de la misma longitud de onda que la correspondiente al máximo de absorción característico (545 mμ) de la solución acuosa del reactivo en el estado electrónico fundamental (solución "roja"), parece traducirse en la formación de una especie de "germen de excitación", de color azul-morado, que, aparentemente actúa a modo de catalizador del proceso de interconversión tautomérica (equilibrio metastable: forma "roja" → forma "azul"), que se extiende a toda la solución al proceder a la homogeneización de la misma. La interconversión tautomérica aludida, creemos que implica un desplazamiento prácticamente completo del estado de equilibrio inicial, originándose una especie tautomérica estable en estado electrónicamente excitado, que prácticamente no existe en el estado fundamental de la molécula del reactivo. Como ya se indicó anteriormente, hechos semejantes han sido advertidos por Jaffó y cols. (149), implicando en casos extremos variaciones entre los valores  $K_T$  y  $K_T^*$ , correspondientes a las constantes de los equilibrios tautoméricos en estados electrónicos fundamentales y excitados, respectivamente, tan enormes como de un orden de magnitud de  $10^{19}$ . Por analogía con las conclusiones derivadas por dichos autores, suponemos que el proceso de "excitación" aludido se traduce en la obtención de una estructura de resonancia que implica el predominio de la forma "azonio" prácticamente pura. Puesto que los bisdiazarsenazos absorben principalmente en la región visible, es lógico suponer que su excitación electrónica tenga lugar también al proceder a la irradiación de sus disoluciones con radiación electromagnética visible. Por desgracia, no hemos hallado precedente alguno referente al estudio de los procesos de excitación en estas condiciones, ya que todo el progreso realizado en este dominio de la fotoquímica se refiere exclusivamente a compuestos aromáticos que absorben preferentemente en la región espectral U.V. o visible de onda corta (350-450 mμ). Por tal motivo, creemos que los hechos aquí descritos, constituyen

un interesante procedente, susceptible de ser generalizado y explorado en un futuro próximo de manera cuantitativa, una vez se disponga de métodos experimentales y tratamientos teóricos apropiados. Como es natural, es de suponer que las interconversiones aludidas vayan acompañadas también de emisión luminosa, como corresponde a la equivalencia energética implicada por el ciclo completo de excitación electrónica y regresión total o parcial al estado fundamental o a un estado electrónico excitado intermedio.

Este sorprendente fenómeno volvió a reproducirse con la segunda solución de arsenazo III utilizada en la cinética registrada a 545 mμ. Tal solución mostró al concluir el experimento cinético un color morado (espectro II) semejante al característico del "p-arsenazo III", que se conservó inalterado durante 24 horas, en tanto la solución se mantuvo en la oscuridad o en la penumbra. Sin embargo, al incidir casualmente la radiación solar directa sobre tal solución se produjo al momento el aludido "germen azulado" en el seno de la misma, que por homogeneización de la cubeta condujo exactamente a los mismos resultados descritos para la solución I, obteniéndose igualmente un espectro de absorción muy semejante al I<sup>II</sup>. Si interpretamos estas originales observaciones en términos de interconversiones isoméricas entre los isómeros geométricos del "arsenazo III", parece confirmarse la ley de Fischer (62) en el sentido de resultar especialmente favorecida la formación de un determinado isómero al proceder a la "irradiación" de la solución con radiación luminosa de longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del estereoisómero contrario. Así, si suponemos que la solución "roja" de "arsenazo III" contiene fundamentalmente el isómero "trans" (generalmente más estable que el "cis"), que absorbe preferentemente a 540-545 mμ, la irradiación de tal solución con luz de dicha longitud de onda resultará en la formación de un determinado porcentaje del isómero "cis" (soluciones "moradas" o "azules") a expensas del isómero "trans" originalmente pre-



sento.

Sin embargo, este tratamiento resulta excesivamente simple, teniendo en cuenta las posibilidades de interconversión isomérica implicadas por los isómeros cis-cis, cis-trans y trans-trans cuya existencia es potencialmente posible (154). Teniendo en cuenta la extrema estabilidad mostrada por las soluciones "moradas" y "azules" de "arsenazo III" (que paradójicamente debería corresponder a formas isoméricas generalmente menos estables que las originalmente presentes), así como ciertos hechos experimentales que serán descritos más adelante, nos inclinamos a considerar los fenómenos de excitación electrónica como causa más probable responsable de los fenómenos de transformación de las soluciones "rojas" de "arsenazo III" en "azules", sin dejar por ello de admitir la posibilidad de coexistencia de procesos de interconversión estereoisomérica.

En la conjugación de todos estos complicados factores en grado variable, según los casos, puede residir quizás la explicación más satisfactoria concerniente a la falta de reproducibilidad sistemáticamente observada, en relación con los efectos finales derivados de los procesos fototrópicos-termotrópicos en las soluciones de "arsenazo III" y "paladiazó" investigadas.

Finalmente, haremos constar que las soluciones "azules" de "arsenazo III" mostraron sistemáticamente una estabilidad con el tiempo semejante a la de las soluciones "rojas" de "arsenazo III", independientemente del "estado final" de equilibrio alcanzado entre las diversas relaciones isoméricas establecidas, que variaron considerablemente de unos casos a otros (relaciones entre las absorbancias a 570, 600 y 655  $\mu$  muy variables).

En la fig. 23-I se reproducen los espectros de absorción característicos de cuatro soluciones de "p-arsenazo III", registrados a continuación de la conclusión de los experimentos cinéticos a 545  $\mu$ . Juzgando por las diversas relaciones entre máximos (incluidas en la figura),

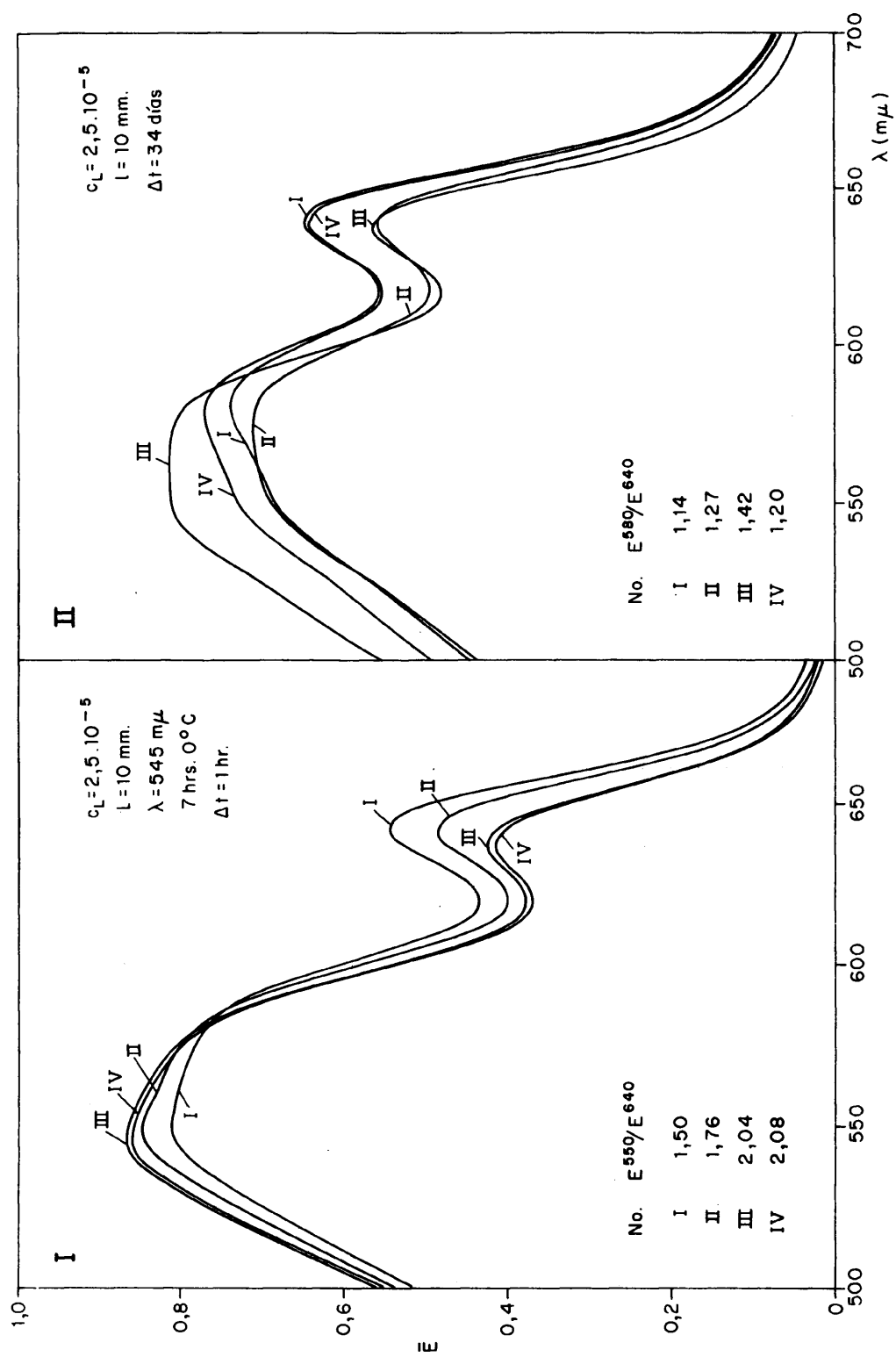


FIG. 23. — VARIACION CON EL TIEMPO DE LOS EQUILIBRIOS DE INTERCONVERSION ISOMERICA ESTABLECIDOS INICIALMENTE PARA EL "p-ARSENAZO III" COMO CONSECUENCIA DE LOS EFECTOS TERMOTROPICOS — FOTOTROPICOS PRODUCIDOS EN LOS EXPERIMENTOS CINETICOS.

ligeros desplazamientos batocrómicos de los máximos de absorción (2,5-5  $\mu$ ) de unos espectros a otros y por la ausencia de puntos isosbásticos, puede afirmarse que en tales soluciones existen más de dos isómeros estructurales y/o tautoméricos en diversas proporciones, en equilibrio cinético lento. Tales conclusiones se ven aún más respaldadas comparando los espectros de la fig. 23-I con los de la fig. 23-II, correspondientes a las mismas soluciones, cuyos espectros fueron registrados en el último caso a los 34 días de concluir los experimentos cinéticos. Los espectros de la fig. 23-II muestran que en las soluciones de "p-arsenazo III" se han producido variaciones espectrales espectaculares, tanto por lo que se refiere a la drástica reducción operada en los valores de la relación entre máximos, como por lo que atañe a las profundas modificaciones advertidas para la banda de absorción principal, cuya absorbancia se ha reducido considerablemente en algunos casos, mostrando, en otros, desplazamientos batocrómicos muy importantes (35-40  $\mu$ ). Si se comparan ahora los espectros de la fig. 10-III, correspondientes a los eluatos del "p-arsenazo III" fijado sobre resina aniónica con los de la fig. 23-II resulta obvia su gran semejanza, confirmando así las conclusiones expuestas anteriormente (1.4.10). Como es natural, los espectros de la fig. 23-II no corresponden necesariamente al establecimiento final del estado de equilibrio entre las diversas especies isoméricas del reactivo, cuya evolución en las distintas soluciones no pareció necesario seguir, ya que los hechos hasta aquí referidos bastan para fundamentar suficientemente nuestras conclusiones. La fig. 23 parece confirmar, al menos cualitativamente, la validez de la ley de Fischer (62), ya que la "irradiación" a 545  $\mu$  (por el propio instrumento) de soluciones enfriadas previamente, cuyo máximo de absorción a 545  $\mu$  suponemos corresponde fundamentalmente al máximo de absorción del isómero trans (normalmente más estable) del "p-arsenazo III", se traduce en un incremento de la proporción relativa del isómero geométrico contrario (que suponemos es el cis), lo que

se manifiesta por la aparición de los correspondientes efectos hipocrómicos a 545  $m\mu$  e hiperocrómico a 635-640  $m\mu$  observados. No deja de sorprender la estabilidad que parece mostrar el isómero cis a temperatura ambiente derivada, probablemente, de la coplanaridad de la molécula del "p-arsenazo III". Las soluciones I y III de la fig. 23-II mostraron una característica tonalidad azulada, comparativamente con las soluciones de partida, caracterizadas por exhibir un color morado.

Los espectros de las soluciones de "p-arsenazo III" "irradiadas" a 635  $m\mu$  (que suponemos próxima al máximo de absorción del isómero cis) también mostraron la presencia de fenómenos semejantes a los reproducidos en la fig. 23, si bien considerablemente menos acusados.

Los fenómenos descritos no dejan de ser auténticamente curiosos, ya que resulta sorprendente el que, por ejemplo, las soluciones correspondientes a los espectros III y IV (fig. 23-I), que aparentemente no han experimentado cambio alguno como consecuencia del proceso termotrópico-fototrópico a que han sido sometidas (espectros de absorción prácticamente idénticos a los de una solución de "p-arsenazo III" no tratada, comparar con la fig. 7-I, espectro No. VII) acusen al cabo de 34 días las espectaculares variaciones que reproduce la fig. 23-II. Lo hasta aquí referido en relación con las variaciones espectrales termotrópicas-fototrópicas experimentadas por los dos isómeros estructurales "p-arsenazo III" y "arsenazo III" permite concluir que existen grandes diferencias a este respecto en el comportamiento de ambos bisdiazarsenazos, caracterizándose el primero por exhibir una cinética de interconversión isomérica muy diferida con el tiempo, mientras que, para el segundo, las variaciones espectrales que se producen (que pueden ser mucho más radicales) tienen lugar muy rápidamente y no parecen progresar apreciablemente con el tiempo.

Al igual que se refirió con respecto al "arsenazo III", tampoco en este caso podemos asegurar que las importantes variaciones espectrales

observadas se deriven exclusivamente de la intervención de mecanismos relacionados con procesos de interconversión estereoisomérica. Lo más probable es que también intervengan equilibrios de tautomería, cuyo estado inicial ha debido resultar modificado como consecuencia de la intervención de procesos de "excitación" electrónica, si bien en este caso las variaciones producidas no son tan espectaculares ni tan rápidas como en el caso del "arsonazo III".

El diferente comportamiento exhibido por las soluciones acuosas de ambos reactivos, creemos que está directamente relacionado con la muy diferente coplanaridad de sus moléculas. Observando las figs. 7-II y 8-II correspondientes a los espectros U.V. de ambos reactivos puede observarse cómo el "p-arsenazo III" (muestras más puras) exhibe un claro máximo de absorción a 220 mμ, mientras que las soluciones acuosas de "arsenazo III" carecen de tal máximo. La aparición de dicha banda en azobencenos y azonaftalenos se considera debida a la absorción derivada de los núcleos aromáticos (155) y por analogía con tales compuestos nos parece dado poder admitir, en principio, que en el caso de los bisdiazarsenazos la aparición de dicha banda tenga un origen semejante. Sin embargo, considerando que las estructuras de los dos isómeros considerados son idénticas, excepción hecha de la posición sustituyente de los dos grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ , no encontramos otra explicación a estas diferencias que la derivada del variable grado de conjugación molecular de ambos isómeros, directamente relacionado con la coplanaridad de sus moléculas. En el caso de los azobencenos, azotoluenos y azonaftalenos, Badger y cols. (155) han llegado a la conclusión de que la presencia en tales compuestos de grupos sustituyentes, que causan impedimentos estéricos, (caso del "arsonazo III", aunque se refiere a otro tipo de estructura) suele traducirse en desplazamientos hipsocrómicos de las bandas de absorción debidas a fenómenos de conjugación. Como es natural, la proximidad de la banda de "absorción final" (156) debida al agua para longitudes de onda inferiores a

200  $\mu$ u, nos impide apreciar en la fig. 8-II si tal desplazamiento hipso-crómico se produce para el "arsenazo III". En las figs. 7-II y 8-II se advierte también la presencia de una ancha y pronunciada banda de absorción para ambos isómeros estructurales, cuyo máximo se localiza a 305  $\mu$ u. El origen de tal banda se atribuye igualmente a los núcleos aromáticos (155), no pudiendo decirse nada de particular en relación con la cuestión que nos ocupa en este caso, ya que la localización, así como los valores de los coeficientes de extinción molecular para este máximo son prácticamente idénticos para ambos reactivos. Finalmente, los dos azocolorantes presentan un claro máximo de absorción en la región visible (no representado en las figs. 7-I y 8-I) localizado a 390  $\mu$ u. La aparición de una intensa banda de absorción a dicha longitud de onda (que se advierte perfectamente para el "p-arsenazo III" en las figs. 10, 34 y 40) se aproxima al intervalo 320-380  $\mu$ u, que Burawoy (157) considera derivada de la conjugación de los grupos diazo con los núcleos aromáticos (banda "K" de Burawoy). Al igual que hemos advertido para la banda de absorción a 305  $\mu$ u, tampoco en este caso hallamos relación directa alguna entre dicha banda de absorción y la presumiblemente gran diferencia de coplanaridad que debe existir entre las moléculas de "p-arsenazo III" y "arsenazo III", ya que aparte de localizarse el máximo a 390  $\mu$ u para ambos reactivos, el valor de la relación  $E^{540} / E^{390}$  es muy semejante en ambos casos, ascendiendo a 2,2-2,4. Más adelante volvaremos a considerar los interesantes aspectos que presenta esta banda de absorción en relación con el proceso de protonización del "p-arsenazo III" en medio ácido perclórico.

De lo dicho se desprende que nos vemos en la imposibilidad de relacionar concluyentemente, aún cuando no sea más que en primera aproximación, los espectros de absorción visible y U.V. de ambos reactivos con las implicaciones propias derivadas del diferente grado de conjugación y coplanaridad de las moléculas de los mismos. No obstante, consideramos que la menor reaccionabilidad y/o excitabilidad del "p-arsenazo III", espe-

cialmente por lo que respecta a las comparativamente mucho más lentas características de sus cinéticas de interconversión isomérica frente a estímulos termo-fotoenergéticos, deben derivarse de la menor densidad electrónica existente en torno a los átomos de nitrógeno de sus grupos diazo, como corresponde a moléculas más conjugadas por razones de mayor coplanaridad (menor contribución de las estructuras de resonancia tautomérica de donde se deriva una menor disponibilidad electrónica (158), comparativamente con el "arsenazo III").

1.5.5 Obtención de soluciones "azules" de "arsenazo III" por simple dilución de soluciones acuosas más concentradas.

En multitud de ocasiones pudo observarse que las soluciones de arsenazo III muy diluidas mostraban una tonalidad azulada más o menos intensa, que en un principio se pensó debida al viraje del reactivo como consecuencia de los desplazamientos de sus equilibrios protolíticos al aumentar su pH con la dilución. Sin embargo, la consideración de los extraños fenómenos ya descritos aconsejó llevar a cabo un estudio sistemático de esta cuestión, procediendo a registrar los espectros de absorción de una serie de soluciones acuosas  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{M}$  de arsenazo III, preparadas por dilución directa con agua de una solución de partida  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

Los resultados de estos experimentos también se mostraron poco reproducibles de unas series a otras, aunque en la mayoría de los casos se pudo confirmar que la dilución en cuestión se traducía en una exaltación de la absorbancia del reactivo en la región de las 650 mμ, que se corresponde netamente con el fenómeno de "sensibilización" (¿"excitación" electrónica de la molécula?) de esta región espectral anteriormente descrito.

Sin embargo, con algunas series se obtuvieron resultados auténticamente espectaculares, pues ya al cabo de unos 30 minutos se observaron de unas muestras a otras importantes variaciones de tonalidad, comprendidas entre el color rojo-grosolla inicial y colores azules más o menos in-

tensos. Las soluciones continuaron evolucionando de manera totalmente errática durante las primeras 5 horas, produciéndose a partir de entonces pequeñas variaciones con el tiempo. La fig. 24 reproduce los resultados más significativos obtenidos en una serie típica, mostrando claramente la naturaleza isomérica del proceso involucrado, que va acompañado por importantes variaciones de pH, tanto más acusadas cuanto mayor es el progreso del fenómeno observado, ascendiendo en los casos más extremos (soluciones más "azules") tal variación hasta unas 2,5-3 unidades de pH. La medida del pH en estas soluciones fué larga o imprecisa ( $\pm 0,3$  pH), debido a la escasa capacidad de tamponamiento de las mismas y a la interferencia producida por la disolución del  $\text{CO}_2$  atmosférico. La fig. 24, muestra que los distintos espectros, con excepción del espectro 1 ("sensibilizado" en la región de las 650 m $\mu$ ), pasan por puntos isosbéticos muy bien definidos, localizados a 450 y 575 m $\mu$ , lo que parece indicar que se trata de un equilibrio isomérico entre dos especies, resultando imposible precisar la naturaleza real del fenómeno (dos alternativas posibles: interconversiones entre isómeros geométricos o entre tautómeros).

De acuerdo con lo hasta aquí reforzado, nos inclinamos en favor de la hipótesis de que la naturaleza de los fenómenos reproducidos en la fig. 24 está relacionada con un desplazamiento prácticamente irreversible de los equilibrios de interconversión tautomérica (149) del reactivo, derivado de un proceso de "excitación" poco energético (dilución), ya que los espectros de absorción incluidos en dicha figura en nada se asemejan (para el intervalo de pH considerado) a los propios de las especies protolíticas del "arsenazo III" en estado electrónico fundamental, reproducidos en la fig. 14. Además, considerando que las diferencias extremas advertidas para los valores de pH medidos para las soluciones 1 y 7 de la fig. 24 implican una disminución de la concentración de hidrogeniones en la solución equivalente a unas 300 veces el valor de la concentración total de "arsenazo III" presente en la solución, resulta evidente que tan



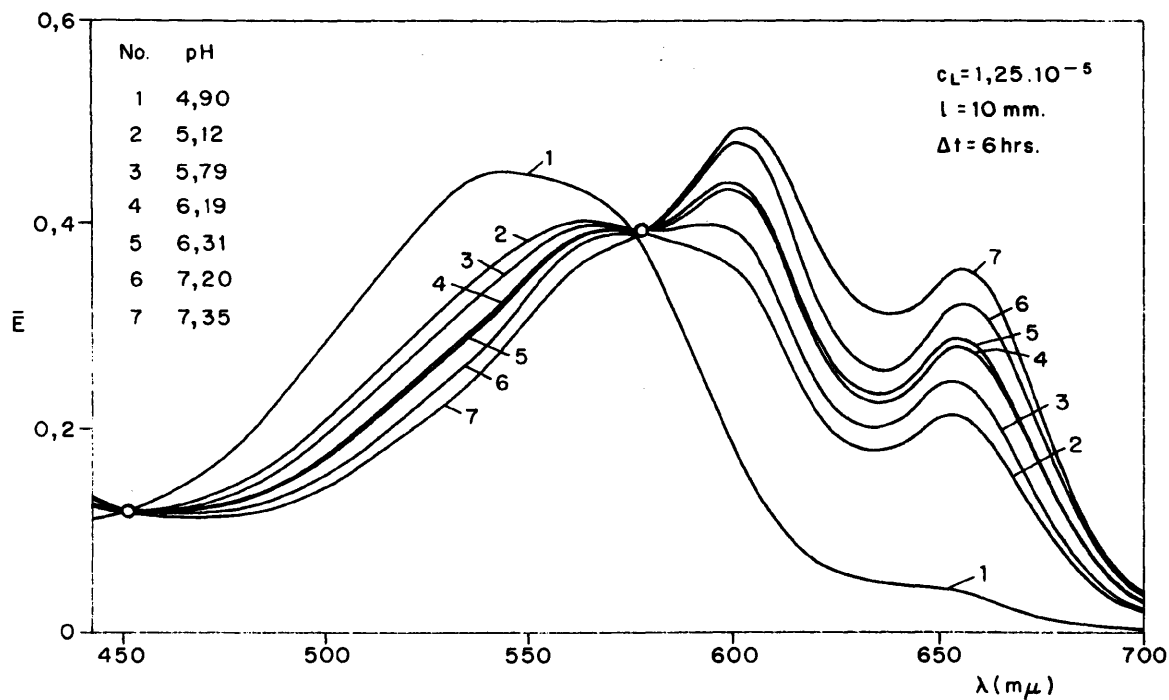


FIG. 24. — INTERCONVERSIONES ISOMERICAS DEL "ARSENAZO III" PRODUCIDAS POR SIMPLE DILUCION DE SUS SOLUCIONES ACUOSAS.

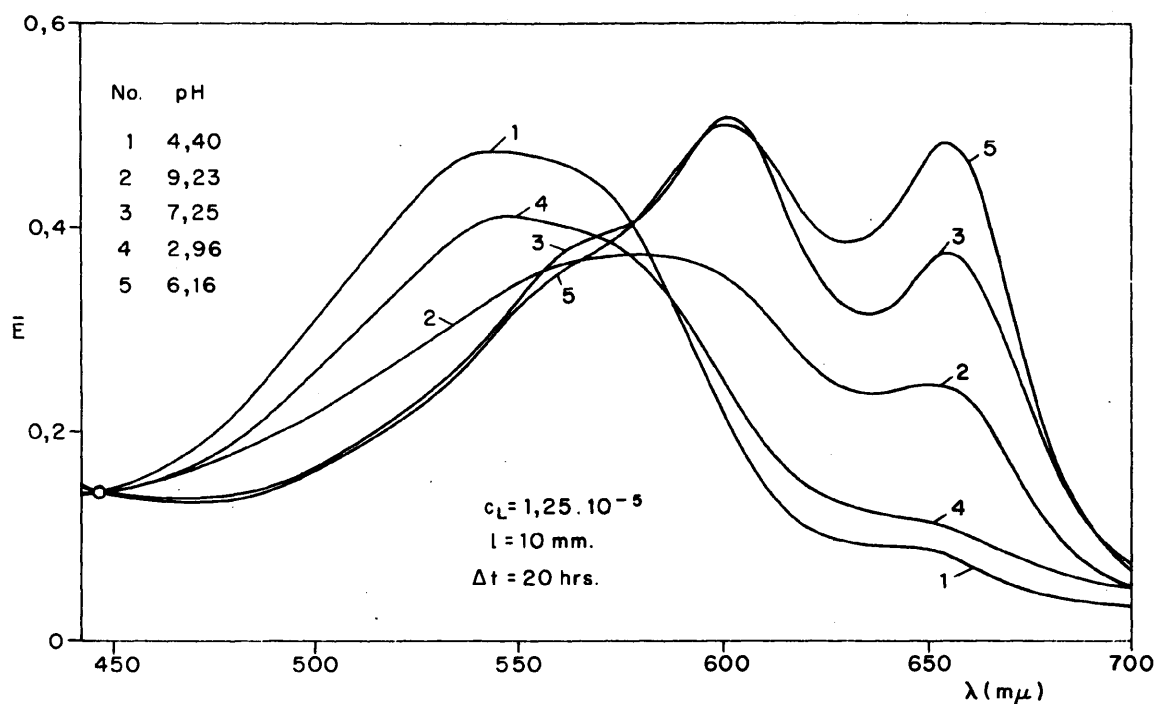


FIG. 25. — VARIACIONES ESPECTRALES TÍPICAS DE INTERCONVERSION ISOMERICA PRODUCIDAS EN SOLUCIONES "ROJAS" Y "AZULES" DE "ARSENAZO III" EN FUNCION DEL pH.

drástica variación de la acidez no puede derivarse simplemente de la intervención de mecanismos de tipo exclusivamente protolítico del reactivo, producidos como consecuencia de un proceso de dilución poco acentuado (relación de dilución 1:2). Tampoco consideramos probable que la intervención de procesos de interconversión de tipo puramente estereoisomérico pueda traducirse en variaciones, tanto espectrales como de pH, tan sustanciales como las observadas. Cualitativamente considerados, nuestros resultados aportan una confirmación adicional a las observaciones realizadas por Das y Basu (63), que han llegado a la conclusión de que las formas excitadas de una serie de azoderivados aromáticos por ellos estudiados dan lugar a la obtención de soluciones considerablemente más alcalinas que las correspondientes a los estados electrónicos fundamentales de los mismos.

A diferencia del "arsenazo III", este curioso fenómeno no ha podido ser observado en ningún caso para las disoluciones acuosas del "p-arsenazo III", creyendo que tal diferencia radica fundamentalmente en la menor excitabilidad electrónica del último reactivo como consecuencia de su mayor grado de conjugación (molécula coplanar).

Algunas de las series de soluciones de "arsenazo III" diluidas, que no manifestaron la presencia del fenómeno referido fueron sometidas a un proceso de enfriamiento durante varias horas a 0°C, obteniéndose conjuntos de espectros completamente similares a los reproducidos en la fig. 24, lo que indica que la naturaleza del fenómeno obedece en ambos casos a la misma causa. No parece lógico suponer que la naturaleza de estos fenómenos se derive de efectos solvocrómicos, debidos a la influencia de la polaridad del disolvente, que suelen afectar al estado de los equilibrios mesoméricos que se establecen entre las diferentes estructuras de resonancia de la molécula, pues tales procesos suelen ser de tipo reversible (contrariamente a lo observado en los casos considerados en que la

forma "roja" no vuelve a restablecerse a partir de la forma "azul"), ni tampoco las pequeñas variaciones de la constante dieléctrica del medio (unas 8 unidades para el agua entre 0-20°C) permiten suponer que este sea el caso.

1.5.6 Reaccionabilidad química de las soluciones "azules" de ar-  
senazo III  
=====

La forma "azul" del arsenazo III presenta una serie de propiedades curiosas por lo que a su reaccionabilidad química se refiere. Al igual que la forma rojo-grosella del reactivo, la forma "azul" reacciona de manera muy característica con el Pd(II) -según se describirá en el próximo capítulo-, revistiendo tal reacción, en principio, características análogas en ambos casos.

En la fig. 25 se resumen una serie de aspectos adicionales, sumamente curiosos, referentes a la interconversión entre las formas "rojas" y "azules" del arsenazo III. El espectro 1 se refiere a una solución  $1,25 \cdot 10^{-5} M$  "roja", típica del arsenazo III, no sometida previamente a otro proceso que al de simple dilución a partir de una solución más concentrada ( $c_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Tal solución ya se muestra claramente "excitada" en la región de las 650 mμ, como consecuencia de tal proceso. Alcalinizando la solución 1 se obtiene el espectro 2, característico de una mezcla isomérica que contiene determinadas proporciones de las formas "roja" y "azul". La aparición de la segunda banda de absorción evidencia una vez más que la "sensibilización" de la banda a 650 mμ en la solución de partida, producida por cualquiera de los métodos hasta aquí expuestos, constituye un estado intermedio (equilibrio metastable) determinante de una transición isomérica que favorece la formación de un determinado y apreciable porcentaje de la forma "azul" al producirse una determinada variación enérgica en el sistema. Sin embargo, en este caso no aparece ningún máximo a 600 mμ, sino que se ha producido un importante despla-

miento batocrómico del máximo principal desde 545 hasta 580  $\mu$ , lo que parece indicar que en el sistema considerado existen al menos tres especies isoméricas distintas (directamente relacionadas con la aparición de máximos a 545, 600 y 655  $\mu$ ) responsables de la ausencia de puntos isobésticos observada en la mayoría de los casos, así como de las variables relaciones entre máximos que suelen obtenerse al operar en condiciones experimentales idénticas. En el caso de que la solución 1 no hubiese experimentado el referido fenómeno de "sensibilización" isomérica por dilución (650  $\mu$ ), el espectro 2 carecería totalmente del máximo de absorción secundario que muestra a dicha longitud de onda, y sería muy semejante al reproducido en la fig. 14, No. 6.

Esta importante observación indica la necesidad de operar con soluciones de arsenazo III "isoméricamente" bien definidas, siempre que se pretenda llevar a cabo cualquier estudio de tipo analítico-físico-químico del reactivo o de sus complejos con cationes metálicos, prestando especial atención a la molaridad final de las soluciones del reactivo a emplear.

El espectro 3 de la fig. 25 corresponde a una solución "azul" del "arsenazo III" obtenida por simple dilución, a partir de una solución dos veces más concentrada. Acidulando esta solución con ClH se obtuvo el espectro 4 semejante al espectro 1, es decir un espectro "sensibilizado" de las características ya descritas anteriormente, tornándose la solución nuevamente de color rojo-grosella. Alcalinizando ahora la solución 4, así obtenida, se produjo un pronunciado viraje de color que pasó del rojo al azul-intenso, exhibiendo la misma el espectro 5, netamente diferenciado del espectro 2 obtenido por alcalinización de la solución 1 "sensibilizada" por dilución y de forma semejante a la del espectro 3, si bien el espectro 5 muestra un máximo de absorción a 655  $\mu$ , cuyo coeficiente de extinción molecular resulta ahora muy semejante al de su máximo de absorción principal a 600  $\mu$ , que por otra parte no ha disminuido sino muy ligera-

mente comparado con el de la solución 3 de procedencia. El resultado neto de la transformación involucrada indica claramente que la exaltación del máximo a 655  $\mu$  observada para la solución 5, no se ha producido a expensas del máximo de absorción a 600  $\mu$  de la solución 3 de procedencia, lo que no parece pueda tener otra explicación que la derivada de la participación de tres o más especies isoméricas en el equilibrio considerado, caracterizadas por poseer coeficientes de extinción molecular bastante distintos a 600 y 655  $\mu$ , cuya diferente proporción determina el valor de la relación final  $E^{600} / E^{655}$ , que por otra parte se ha mostrado sistemáticamente irreproducible, independientemente del método experimental seguido para la obtención de la solución "azul" de "arsenazo III". Otra explicación a este extraño fenómeno podría derivarse de las diferencias de pH que existen entre las soluciones 3 y 5, es decir recurriendo a un mecanismo explicativo basado en los equilibrios protolíticos característicos de las especies "azules" ("excitadas") de "arsenazo III". Sin embargo, juzgando igualmente por las pequeñas diferencias advertidas para los valores  $E^{600}$  de ambos espectros frente a las grandes diferencias que muestran sus valores  $E^{655}$ , tal hipótesis parece sumamente improbable.\*

#### 1.6 ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD DE LOS BISDIAZOARSENAZOS PREPARADOS FRENTE A DIVERSOS CATIONES

Concluido el estudio comparativo de las propiedades de los reactivos preparados, recurriendo al empleo de diversas técnicas, según se ha expuesto en lo que antecede, era inevitable extender aún más tal estudio a una cuestión adicional de suma importancia analítica, cual es la reac-

---

(\*) Observaciones sorprendentemente semejantes a las referidas en el presente capítulo para los isómeros estructurales "arsenazo III" y "p-arsenazo III" han sido realizadas por Meriwether y cols. (164), que han realizado un estudio de los efectos fotocrómicos-termocrómicos característicos de una serie de ditizonatos metálicos, empleando técnicas experimentales muy similares a las nuestras. Dichos autores llegan a la conclusión de que tales fenómenos "constituyen probablemente una propiedad inherente al ligando, ya que los mismos tienen lugar en presencia de un gran número de cationes metálicos".

nabilidad de los mismos con los cationes metálicos. Aún cuando la reaccionabilidad del "arsenazo III" es suficiente y ampliamente conocida, se creyó oportuno duplicar los ensayos cualitativos a realizar con el "p-arsenazo III", que proponemos, con el fin de obtener datos inmediatos propios, que permitiesen llevar a cabo una comparación directa de resultados.

Primoramente se hicieron numerosos ensayos a la gota en medio acuoso y ClH 2-10M, probando la reaccionabilidad de una solución de 20 mg/l de los dos isómeros más puros obtenidos (productos VII y IX) frente a 55 cationes diferentes. Una vez establecidas las características básicas de cada reacción con ambos reactivos y teniendo en cuenta los grandes errores apreciativos a que está sometida la técnica analítica empleada (gran variación del factor de dilución y acidez del medio al añadir la solución del catión, enmascaramiento de resultados debido al color propio del reactivo, etc.), se procedió a confirmar los primeros resultados obtenidos en mayor escala y frente a un blanco de reactivo, realizando el estudio de las reacciones seleccionadas como más prometedoras en matraz aforado de 50 ml., al que previamente se añadieron 0,5-1,0 mg de reactivo, y 1-2 mg del catión particular (condiciones de gran exceso de catión).

Los resultados más significativos obtenidos para el "p-arsenazo III" se recogen en la tabla XIII, considerando únicamente los aspectos más inmediatos observados en cada caso (reacción positiva o negativa, color y su evolución con el tiempo, formación de precipitados, etc.).

Por lo que se refiere al arsenazo III, su reaccionabilidad analítica en medio acuoso débilmente ácido y en ClH 6M se halla resumida en la correspondiente tabla XIV.

## T A B L A   X I I I

Resumen de resultados obtenidos en los ensayos cualitativos de la reaccionabilidad del "p-arsenazo III" frente a diversos cationes.

Catión	Medio acuoso	Medio clorhídrico
Ce(III), tierras raras	Color azul-morado más o menos intenso.	Diversas tonalidades azules (ClH 2-10M). Gran inseguri- dad por interferir el color propio del reactivo.
U(VI)	Reacción negativa	Reacción negativa
U(IV)	Decoloración a tono rosado	Color azul-verdoso (ClH 2-10M)
Th(IV)	Precipitación masiva	Color azul-verdoso (ClH 4-10M)
Ti(III) V(II), Mo(III) y Ce(IV)	Decoloración intensa o total	Decoloración intensa o total (HCl 2-10M)
Pb(II)	Color azulado. Precipitación al cabo de varias horas. En medio nítrico se inhibe la reacción	Reacción negativa (ClH 2-10M)
Bi(III)	Color azulado. Precipitación masiva en pocas horas.	Reacción negativa (ClH 2-10M)
Fe(II)	Reacción negativa, precipita- do	Color anaranjado (ClH 6-10M)
Fe(III)	Reacción negativa	Color verde-botella (ClH 6-10M)
Pd(II)	Reacción <u>muy característica</u> de color azul-grisáceo o azul- morado, según el pH	Reacción negativa (ClH 2-10M)

El análisis de las tablas XIII y XIV muestra claramente las grandes diferencias de reaccionabilidad observadas para los dos reactivos investigados. Por un lado, el "p-arsenazo III" no parece reaccionar en medio acuoso débilmente ácido más que con el Pd(II), Ce(III), Pb(II), Bi(III) y cationes de los elementos constitutivos del grupo de las tierras raras. En medio ClH, debido a los importantes cambios de color ex-

## T A B L A X I V

Resumen de resultados obtenidos en los ensayos cualitativos de la reaccionabilidad del "arsenazo III" frente a diversos cationes.

Catión	Medio acuoso	ClH 6M
Be <sup>2+</sup> , Cu(II) Ni(II), W(VI) y Rh(III)	Color morado intenso	Reacción negativa
Y <sup>3+</sup>	Color verde-azulado	Reacción negativa
Ce(III) y La(III)	Reacción negativa, precipitado	Color violeta intenso
Tierras raras	Color verde-azulado inicial, precipitando masivamente con el tiempo	Color violeta más o menos intenso
Ce(IV), Ti(III)	Decoloración total	Decoloración total
Th(IV)	Color verde-azulado inicial; precipitado con el tiempo	Color verde-azulado, precipitado con el tiempo.
U(IV)	Color inicial verde-azulado intenso, decoloración con el tiempo pasando a morado débil	Color verde-azulado intenso; precipitado con el tiempo
U(VI)	Color verde-azulado intenso, <u>muy estable</u> con el tiempo	Color violeta o verde-azulado intenso según el exceso de UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> añadido
Zr(IV)	Reacción negativa, precipitado	Color azul celeste
Pb(II)	Color azul-celeste	Reacción negativa
Bi(III)	Precipitado	Reacción negativa
Cr(III), Mo(VI) y Mn(II)	Violeta poco intenso	Reacción negativa
Os(VIII), Cd(II), Ag(I) Pt(IV) y Co(II)	Morado débil	Reacción negativa
Pd(II)	Color verde-azulado <u>muy característico</u>	Reacción negativa <sup>≠</sup>
Nb(V), Ta(V)	Reacción negativa	Color azul-celeste

≠ En medio NO<sub>3</sub>H 5-6M hemos podido observar que también reacciona el Pd(II) con el "arsenazo III" originándose un complejo de color azul-intenso.



perimentados por el reactivo, que vira de violeta en solución neutra o débilmente ácida a azul en medio ClH 6-8M y a verde-esmeralda en medio ClH 9-13M, pasando por diferentes tonalidades intermedias a medida que aumenta la acidez del medio dentro del intervalo ClH 1-13M, las reacciones incluídas en la tabla XIII no están confirmadas definitivamente, aunque sí puede asegurarse que el reactivo reacciona claramente con los cationes Fe(II) y Fe(III) en medio ClH 6-10M. En resumen, la única reacción observada en medio acuoso neutro o débilmente ácido verdaderamente interesante, desde un punto de vista estrictamente analítico, la da este reactivo con el Pd(II), razón por la que ha parecido oportuno denominarle por el nombre trivial de "PALADIAZO", que sintetiza los dos aspectos fundamentales (bisdiazarsenazo selectivo para el paladio) del hasta aquí denominado "p-arsenazo III". Esta denominación será mantenida en todo lo que sigue en esta Memoria, ya que por un lado se trata de un reactivo y de una reacción enteramente inéditos, mientras que, por otra parte, servirá para diferenciar más fácilmente todos los aspectos comparativos que se opongan entre el mismo y su isómero estructural el "arsenazo III". Comoquiera que los posibles elementos antes citados, que también pueden reaccionar con el "paladiaz", solamente se presentarán excepcionalmente junto con el Pd(II) en problemas prácticos y ante la poca reaccionabilidad exhibida por el reactivo frente a prácticamente todos los cationes, en especial frente a los del grupo del platino y elementos de transición, creemos justificado el calificativo provisional de reactivo selectivo para el Pd(II), a falta de otra evidencia.

El arsenazo III exhibe, en cambio, una reaccionabilidad mucho mayor según se desprende del examen de la tabla XIV. En solución acuosa, débilmente ácida, reacciona con los iones Be(II), Ni(II), W(VI), Rh(III) y Cu(II) dando lugar a coloraciones moradas intensas, mientras que, con los cationes Al(III), Ca(II), Ti(III), Sn(II), Ti(IV), Cr(III), Mo(VI),

Os(VIII), Co(II), Rh(III), Pt(IV) y Cd(II) se producen, en unos casos, de coloraciones intensas y, en otros, débiles coloraciones comprendidas entre rosado y morado débiles. Los cationes Pb(II) y Pd(II) originan coloraciones azul-verdosas muy contrastadas, mientras que los iones Y(III) y los cationes de los elementos del grupo de las tierras raras, además del Th(IV), dan lugar a intensas coloraciones variables entre el azul-verdoso y el verde-azulado, si bien la mayoría de los cationes citados en último término dan lugar a precipitados masivos o parciales antes de las 24 horas (condiciones de gran exceso de catión). El U(VI) origina, sin embargo, un intenso color azul-verdoso, que parece mostrarse muy estable en función del tiempo. En medio ClH 6M, el arsonazo III se muestra mucho más selectivo, dando lugar a diversas coloraciones violeta, azul o verde-esmeralda (según el exceso de catión) con los iones La(III), Ce(III), tierras raras, U(VI), Nb(V) y Ta(V), mientras que con el Th(IV) y el U(IV) origina intensas coloraciones verde-azulado, y con el Zr(IV) da lugar a una contrastada reacción de color azul-celeste, si bien, se producen precipitaciones en la mayoría de los casos antes de las 24 horas (condiciones de gran exceso de catión).

Gran parte de estas reacciones del "arsonazo III" han sido ya objeto de amplios estudios en los últimos siete años (28, 29). Sin embargo, una reacción tan característica como la del Pd(II), no ha sido aún mencionada en la bibliografía, pese a que el Pd(II) se ha visto que reacciona de manera muy característica con otros arsonazos o-sustituídos, tales como el arsonazo I (64) y la torona (65).

Esta circunstancia, unida al indudable interés que la comparación de la reacción del Pd(II) con ambos isómeros paladiazos y arsonazo III presenta, nos ha inducido a realizar un detallado estudio paralelo de las características de los complejos que se forman en los sistemas paladiazos-Pd(II)-H<sub>2</sub>O y arsonazo III-Pd(II)-H<sub>2</sub>O. Los resultados obtenidos hasta aho-

ra como consecuencia de tal investigación se pensaron incluir en un principio en la presente Memoria, si bien dada la excesiva amplitud del tema, que trata sobre aspectos tan variados como el estudio de la influencia del pH sobre las características espectrofotométricas y cinóticas de ambos sistemas, cinóticas de formación de los complejos correspondientes a los valores de pH óptimos, valoraciones potenciométricas de los reactivos con soluciones de paladiazó y viceversa, determinación del signo de la carga de los complejos resultantes por cambio iónico, estudio cromatográfico de los complejos, extracción en fase orgánica de los complejos de interés analítico utilizando sales de amonio cuaternario y de guanidina, determinación de la composición y constantes de inestabilidad de los complejos recurriendo al empleo de métodos espectrofotométricos variados, etc., ha parecido más oportuno diferir la difusión de tales investigaciones para un futuro próximo, independientemente de haber procedido ya a la publicación de un avance muy esquemático de tales resultados en fecha muy reciente (29, 66)\*.

Independientemente de los estudios de tipo fundamental ya realizados o pendientes aún de conclusión experimental referentes a las características analíticas y físico-químicas de los procesos de complejación que se producen en dichos sistemas, actualmente estamos llevando a cabo el estudio concreto de la aplicabilidad analítica de dichos reactivos a problemas de tipo práctico, con objeto de definir suficientemente las condiciones experimentales óptimas conducentes a la puesta a punto y normalización de dichos métodos para su empleo en la determinación de paladio en minerales de metales preciosos y en catalizadores industriales.

---

(\*) A punto ya de enviar el material original constitutivo de la presente Tesis Doctoral a la imprenta para proceder a su edición definitiva llega a nuestro conocimiento la publicación de un artículo referente a la aplicabilidad del complejo "arsenazo III"-Pd(II) a la determinación del paladio en meteoritos (163). Aparte de la curiosa coincidencia cronológica que su publicación representa con nuestro avance sobre el mismo tema (29), parece oportuno advertir que ambas publicaciones constituyen el único precedente que existe en la actualidad relativo al estudio de los complejos que el "arsenazo III" forma con el Pd(II).

La SECCION SEGUNDA de la presente TESIS DOCTORAL se ha considerado oportuno dedicarla exclusivamente al estudio exhaustivo de los procesos de protolisis y protonización del nuevo reactivo analítico que proponemos, el "PALADIAZO", dedicando especial atención a numerosas y curiosas cuestiones advertidas incidentalmente relacionadas con los mismos, con el fin de llegar a la determinación de los valores  $pK$  de disociación del reactivo, correspondientes a sus numerosas etapas protolíticas. Con la investigación de estas cuestiones, que pasamos a describir a continuación, queda completado en la mayoría de sus múltiples aspectos el estudio fundamental del comportamiento químico del citado reactivo, lo que permitirá derivar nuevas generalizaciones sobre las características fundamentales de reaccionabilidad y aspectos individuales más acusados que presenta cada tipo de bisdiazoarsonazo derivado del ácido cromotrópico en función del tipo y posición de los numerosos grupos sustituyentes ensayados, mediante la correlación pertinente de los datos numéricos fundamentales de que se disponga relativos a sus numerosos aspectos de interés analítico-físico-químico. Hasta la publicación de la presente Memoria, el "arsonazo III" constituía el bisdiazoarsonazo cuyas propiedades fundamentales habían sido investigadas más a fondo. Esta situación se mantiene en idéntico estado por lo que se refiere al estudio de los sistemas complejos que el mismo origina con numerosos cationes metálicos. Sin embargo, podemos asegurar sin incurrir en hipérbole, que la presente Tesis Doctoral sitúa al "paladiazazo" por delante del "arsonazo III" por lo que se refiere al conocimiento exhaustivo de las propiedades fundamentales relacionadas con el comportamiento analítico-físico-químico del propio reactivo. Es de esperar que la consideración del estudio realizado se traduzca en un afán creciente de aplicar tratamientos similares a numerosos bisdiazoarsonazos homólogos, lo que redundaría en un mejor conocimiento de las propiedades fundamentales de todos los reactivos orgánicos pertenecientes a dicha familia, que presenta un enorme y creciente interés analítico-orgánico, tanto teórico como práctico.

2. SECCION SEGUNDA:

ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS PROTOLITICOS  
Y DE LA PROTONIZACION DEL NUEVO REACTIVO  
CROMOGENICO Y METALOCROMICO "PALADIAZO"

## 2.1 PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROBLEMA

Por las razones expuestas en lo que va escrito, se decidió la adopción del producto VII como más conveniente para la realización de la parte experimental descrita en lo que sigue, dadas las idóneas ~~características~~ de pureza y estabilidad que presentó este producto, comparado con las demás muestras de "paladiazó" sintetizadas. Se preparó una disolución acuosa de 1,000 g de paladiazó/1, que constituyó en todos los casos la solución-madre, a partir de la cual y por dilución conveniente se obtuvieron las diversas soluciones utilizadas. Tal solución-madre se mantuvo prácticamente inalterada (con las salvedades detalladas en 1.4.6 y 1.4.7) durante todo el período de tiempo implicado por la realización de la parte experimental de esta Tesis (4 años) sin mostrar síntoma alguno de tender a descomponerse. El título de esta solución, establecido por consideración de todos los resultados obtenidos en la Sección procedente, ascendió a  $1,25 \cdot 10^{-3} M$ .

El "paladiazó" constituye un ácido poliprótico, que representaremos abreviadamente por  $H_8L$  en todo lo que sigue. Así, pues, a través de ocho equilibrios protolíticos sucesivos pasaremos a tener, para una alcalinidad suficiente del medio, el anión totalmente protolizado  $L^{8-}$ , a partir de la molécula neutra  $H_8L$ .

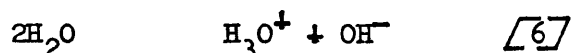
Sin embargo, este cuadro lógico de reacciones, tropieza en la práctica con una serie de inconvenientes y complicaciones derivados de las siguientes circunstancias:

a) La cesión del último protón por el "paladiazó" al medio puede presumirse que no tenga lugar sino en medio fuertemente básico, debido al quelato fenólico de gran estabilidad, que es de esperar se forme entre los

dos grupos fenólicos, actuando el último protón como puente de hidrógeno entre ambos grupos de modo enteramente similar a lo que sucede con el ácido cromotrópico (39).

b) Debido a la presencia de dos grupos diazo en la molécula del reactivo, es de esperar que el comportamiento protolítico del "paladiazó" no se reduzca a la puesta en juego de los ocho equilibrios considerados, sino que es perfectamente lógico esperar que en medio fuertemente ácido la molécula del reactivo, actuando como una "base" frente al medio, capte dos protones a través de sus dos grupos diazo fuertemente nucleófilos.

De la consideración de estos dos puntos se desprende la imposibilidad de la determinación de varias de las constantes protolíticas de disociación del reactivo operando en medio estrictamente acuoso, en el caso de que los respectivos valores  $pK$  sean superiores a 14 o inferiores a cero, ya que el agua constituye un sistema ácido-base conjugado, que se autoprotoliza de acuerdo con la reacción:

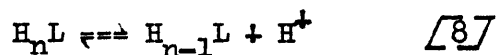


Como es bien sabido, el valor  $pK_w$  correspondiente a la disociación autoprotolítica de este sistema asciende a 14,00 a 24°C (67).

Observando la estructura del paladiazó (fig. 3) resulta obvio que los valores de sus constantes de disociación, definidas según la expresión general

$$K_n = [H] [H_{n-1}L] / [H_nL] \quad [7]$$

, que corresponde a la disociación de la etapa  $n$  del equilibrio general,



(por razones de simplificación, prescindiremos en todo lo que sigue de los signos de las cargas de las especies protolíticas del reactivo en equilibrio, así como de la formulación de los correspondientes coeficientes de actividad, cuyo cociente  $f_{H_{n-1}L} \cdot f_{H_3O^+} / f_{H_nL}$  lo consideraremos constante trabajando en condiciones de fuerza iónica constante y suficientemente grande) deberán diferir considerablemente entre sí, debido

al variable carácter ácido de los 8 grupos sustituyentes. Tales diferencias pueden predecirse que serán máximas para los valores pK correspondientes a la disociación de los dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , fuertemente ácidos, y del último grupo fenólico. También la protonización de la molécula en medio fuertemente ácido suele caracterizarse por valores pK sucesivos muy diferentes entre sí, dadas las especiales características de la reacción involucrada.

En el caso del "paladiazó", si se pretende determinar la acidez de sus grupos sulfónicos en medio acuoso valorando con un ácido fuerte, el resultado neto de la reacción será la cesión de los protones del agente valorante al  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{H}_3\text{O}^+$ , pues el agua actúa en este caso como base según el equilibrio [6], ya que los valores pK de disociación de tales grupos sulfónicos son inferiores a cero resultando su basicidad menor que la del agua.

Análogamente, si un grupo del "paladiazó" posee un pK de disociación semejante o mayor que 14 (caso de la disociación del quelato fenólico), la adición de álcali no se traducirá en la neutralización de tal grupo sino en la cesión de protones por el agua a la base valorante, liberándose grupos  $\text{OH}^-$ . Es decir, que en este caso el agua actúa como ácido, por ser la acidez del agua superior a la del grupo fenólico.

Sin embargo, según se verá más adelante, prescindiendo de medios acuosos con el fin de eliminar la reacción de autoprotólisis del agua según [6], es posible determinar la acidez de los grupos sulfónicos y de la última etapa de protólisis del "paladiazó" trabajando en un medio más ácido que tales grupos ( $\text{ClO}_4\text{H}$ ) en el primer caso, o en un medio más básico que el grupo fenólico ( $\text{NaOH}$ ) en el segundo.

Lo que va expuesto se comprende fácilmente observando las curvas de valoración del "paladiazó" disuelto en agua, "directa" (con  $\text{NaOH}$ ; fig. 26-I) o "inversa" (con  $\text{ClH}$ ; fig. 26-II), previa una adición conocida y suficiente de  $\text{NaOH}$ . En ambos casos se ha trabajado en un medio de



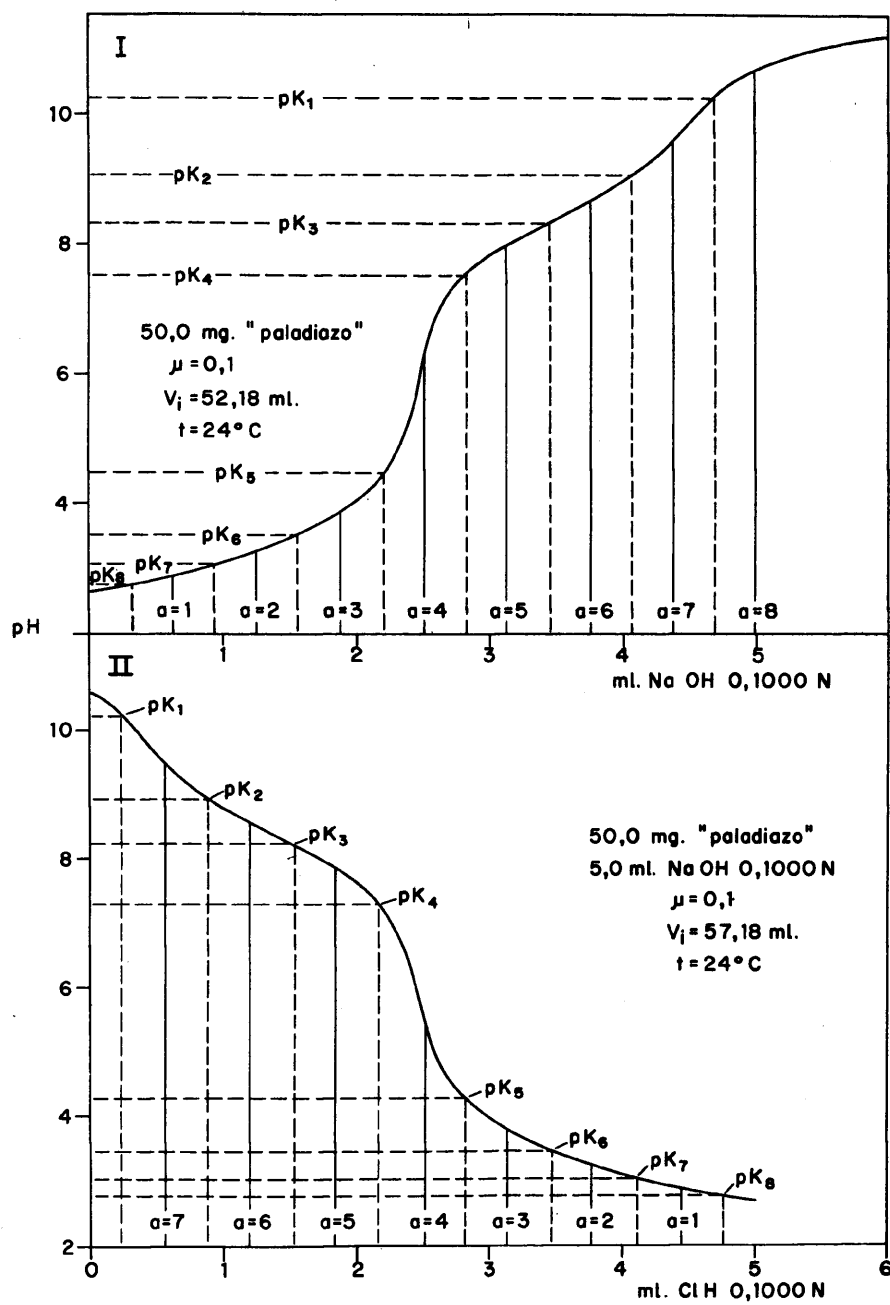


FIG. 26.— CALCULO GRAFICO APROXIMADO DE LOS VALORES  $pK$  DE DISOCIACION DEL "PALADIAZO".

fuerza iónica constante  $\mu = 0,1$  ( $\text{ClO}_4\text{Na}$ ), con objeto de anular la influencia de los coeficientes de actividad sobre la expresión  $\text{[L]}$ .

Los resultados del cálculo gráfico "aproximado" de los valores pK del paladiazó, determinados según se indica en ambas gráficas mediante la simplificación  $\text{pK} = \text{pH}$  cuando  $\text{[H}_{n-1}\text{L}] \simeq \text{[H}_n\text{L}]$ , lo que puede considerarse que ocurre en la mitad de cada intervalo de valoración (líneas de trazo discontinuo) comprendido entre  $a_{n-1}$  y  $a_n$  (líneas de trazo continuo, siendo  $a$  = moles de ácido o base añadidos por mol de "paladiazó"), se incluyen en la tabla XV junto con los equilibrios y magnitudes fundamentales que se aplican en cada caso.

T A B L A X V

Determinación gráfica aproximada de los valores pK de protólisis del paladiazó.

Equilibrio	$K_n$	$n$	$\text{pK}_n^{\text{II}}$	$\text{pK}_n^{\text{III}}$
$\text{L}^{8-}$	—	0	—	—
$\text{HL}^{7-} \rightleftharpoons \text{L}^{8-}$	$K_1$	1	10,25	10,25
$\text{H}_2\text{L}^{6-} \rightleftharpoons \text{HL}^{7-}$	$K_2$	2	9,00	8,93
$\text{H}_3\text{L}^{5-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^{6-}$	$K_3$	3	8,25	8,25
$\text{H}_4\text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^{5-}$	$K_4$	4	7,60	7,33
$\text{H}_5\text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{L}^{4-}$	$K_5$	5	4,40	4,38
$\text{H}_6\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{L}^{3-}$	$K_6$	6	3,50	3,50
$\text{H}_7\text{L}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_6\text{L}^{2-}$	$K_7$	7	3,05	3,05
$\text{H}_8\text{L}^0 \rightleftharpoons \text{H}_7\text{L}^{-}$	$K_8$	8	2,75	2,75

(\*) Calculados a partir de la fig. 26-I.

(\*\*) Calculados a partir de la fig. 26-II.

Con objeto de evitar equívocos y para facilitar la comprensión del conjunto de equilibrios protolíticos del paladiazó, se ha considerado conveniente establecer con carácter general los siguientes criterios, a efec-

tos de la significación de los diversos subíndices:

a) El subíndice que afecta a un determinado coeficiente de extinción molecular  $\epsilon_n$  se refiere al valor de tal coeficiente correspondiente a la especie protolítica, cuyo resto contiene un número tal de protones sin disociar como indica dicho subíndice.

b) El subíndice que afecta a un determinado valor  $K_n$  se refiere a la constante de disociación de un equilibrio del tipo  $[8]$ , que se establece entre la especie protolítica que contiene tantos protones como indica tal subíndice y la especie sucesiva inmediata, que resulta de la protolisis de la misma por pérdida de un protón.

La comprensión de estos criterios es inmediata analizando las tres primeras columnas incluidas en la tabla XV.

El análisis de la tabla XV muestra la excelente concordancia de los valores  $pK$  del paladiazó obtenidos tanto en la valoración directa con  $NaOH$   $0.1N$  como en la inversa con  $ClH$   $0.1N$ . Sin embargo, tales resultados no pueden considerarse sino "ficticios", teniendo en cuenta las grandes diferencias de acidez de los grupos sustituyentes del paladiazó ( $-SO_3H$ ,  $-AsO_3H_2$ ,  $-OH$ ) y las consideraciones expuestas al principio de este capítulo. Por esta razón, el intervalo de tamponamiento de cada par de especies  $[H_nL]$ ,  $[H_{n-1}L]$  distará mucho de corresponderse con el intervalo  $a_n$ ,  $a_{n-1}$  señalado en la fig. 26, particularmente por lo que se refiere a los valores  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_7$  y  $pK_8$ , lo que resulta fácil anticipar considerando la forma muy tendida (tamponada) de los tramos iniciales y finales de las curvas, el elevado valor del  $pH$  inicial de valoración de la fig. 26-I y la ausencia de un punto de equivalencia muy marcado en el intervalo  $0 \leq a \leq 2$ , que correspondería a la valoración de los grupos  $-SO_3H$  fuertemente ácidos. De la consideración de los dos puntos reseñados en último término se desprende que los grupos  $-SO_3H$  ya se hallan disociados en el momento de comenzar la valoración.

Otro factor no considerado lo constituye la posibilidad de existencia de una sola especie protolítica a lo largo de un intervalo de valoración más o menos amplio, derivada de las bruscas diferencias entre los valores sucesivos de ciertos valores de pK. Esto se aplica muy especialmente a los intervalos  $0 \leq a \leq 2$  y  $6 \leq a \leq 8$ . Además, existe la posibilidad de que se den zonas de coexistencia entre más de dos especies, aspecto deliberadamente excluido en las hipótesis simplificativas iniciales.

En resumen, antes de proceder a la determinación de los valores pK por métodos de cálculo matemático resulta preciso establecer inequívocamente los intervalos donde predomina la existencia de una determinada especie o de un determinado equilibrio (o equilibrios) dentro de toda la zona de acidez o basicidad necesaria para desligar sucesivamente los 8 protones del paladiazó (omitimos intencionadamente tratar de los fenómenos de protonización de los grupos diazo de momento).

La resolución de esta cuestión previa y fundamental ha sido posible gracias a la aplicación de las propiedades de los puntos isosbásticos, utilizados como medio de detección de las especies aisladas y de los equilibrios sucesivos.

## 2.2 PUNTOS ISOSBESTICOS DEL PALADIAZO EN FUNCION DEL pH DEL MEDIO

El estudio de los puntos isosbásticos de un sistema constituye un excelente medio para determinar el intervalo de pH de existencia de un determinado equilibrio, generalmente sencillo, establecido entre dos especies protolíticas en el caso de equilibrios ácido-base o entre dos isómeros (geométricos o de resonancia tautomérica). Además, en casos especiales, la ausencia o presencia de los puntos isosbásticos en un sistema suministra datos muy valiosos sobre las características cinéticas del mismo y sobre la existencia de equilibrios simultáneos o sucesivos entre más de dos especies, así como sobre la existencia o ausencia de reacción en un sistema constituido por una mezcla de varios componentes.

El tema es objeto de atención creciente en los últimos tiempos (68-72) debido a la importancia potencial de sus aplicaciones, si bien aquí no pasaremos a considerar más que los aspectos fundamentales de los mismos, aplicados a nuestro caso concreto.

Los requisitos fundamentales que debe reunir un sistema para que en él aparezcan puntos isosbósticos (puntos de corte de un mínimo de tres curvas, preferiblemente más para reducir la probabilidad de intersecciones casuales), caracterizados por poseer una absorbancia media ( $\bar{E}$ ) constante, independientemente de la proporción relativa de especies en equilibrio, se pueden resumir en los siguientes puntos:

a) La concentración total de uno de los componentes formador de complejos (o protolizable en nuestro caso) ha de mantenerse constante, es decir, que empleando la terminología de Cohen y Fischer (70), el sistema ha de ser "cerrado". Es evidente que en el caso de realizar experimentos a diferente temperatura o empleando disolventes de concentración variable, los resultados deberán ser corregidos y referidos a volumen constante. Si se trabaja con concentraciones totales iniciales diferentes, el método es también aplicable procediendo a representar los coeficientes aparentes de extinción molecular en lugar de las absorbancias.

b) El componente variable añadido para modificar el estado del sistema no deberá absorber en la zona espectral de interés.

c) Se supone que el valor de los coeficientes de extinción molecular de las especies en equilibrio no depende de la concentración ni de la temperatura.

d) A una o más longitudes de onda deberán existir ciertas relaciones sencillas entre los coeficientes de extinción molecular de las especies en equilibrio y los índices de reacción estequiométricos. Así, por ejemplo, en el caso de un equilibrio del tipo  $aA + bB \rightleftharpoons A_a B_b$ , tal condición se expresa por la fórmula  $\epsilon_A = \epsilon_{A_a B_b} / a$  (73). En el caso nuestro, de un equilibrio del tipo definido por la expresión [8] tal condi-

ción se expresa (74, 75) por la igualdad  $\xi_{H_n L} = \xi_{H_{n-1} L}$ .

e) Debe existir, al menos, una sustancia reaccionante coloreada (71).

f) Al menos uno de los productos de reacción deberá ser coloreado (71).

g) Cuando se forman productos coloreados a partir de sustancias reaccionantes incoloras o viceversa, no tiene lugar la aparición de puntos isosbéticos (71).

h) La aparición de un punto isosbético permite afirmar con gran probabilidad (no con certeza absoluta) que solamente se forma una especie coloreada adicional, ya que en tal caso solo es necesario que se cumpla una de las relaciones entre los valores  $\epsilon$  y los coeficientes estequiométricos de las especies reaccionantes expresadas bajo el epígrafe d) (71).

i) Si los espectros de un ácido y su base conjugada se cortan, existirá un punto isosbético para todos los espectros que se obtengan dentro de un determinado intervalo de pH (70).

j) Los sistemas que implican reacciones sucesivas entre tres componentes (cinéticas inconclusas) no presentan puntos isosbéticos.

k) Los sistemas que implican reacciones simultáneas entre tres componentes, o los constituidos por tres componentes que no reaccionan, pero cuyos espectros individuales presentan puntos de intersección a alguna longitud de onda, pueden dar lugar a la aparición de puntos isosbéticos (70). Esta última conclusión representa, evidentemente, un caso particular, poco probable, de la ~~condición~~ definida bajo el epígrafe h).

El estudio de los puntos isosbéticos en el caso concreto del "paladiazó", en función del pH del medio se ha ~~mostrado~~ sumamente concluyente para conseguir la "detección" de los diversos intervalos de existencia de los distintos equilibrios sucesivos entre dos especies protolíticas, requisito indispensable para poder determinar ulteriormente los valores de las diversas constantes de inestabilidad del reactivo.

Sin embargo, en este caso hay que tener muy presente el efecto fototrópico (desplazamiento del estado inicial establecido entre los diferentes equilibrios isoméricos) derivado de la acción del haz luminoso del espectrofotómetro sobre la solución problema de "paladiazó" en cada caso particular. Esta circunstancia se traduce en la imposibilidad de utilizar más de una vez la fracción de una misma solución problema contenida en la cubeta espectrofotométrica para establecer, por ejemplo, en dos gráficas distintas el final y el comienzo de dos intervalos de pH correspondientes a dos sistemas protolíticos sucesivos, caracterizados por exhibir dos puntos isosbéticos distintos. El no hacerlo así puede traducirse en la obtención de puntos isosbéticos "ficticios", debidos única y exclusivamente al efecto fototrópico citado, falseamiento tanto más probable y difícil de detectar cuanto menos pronunciados sean los efectos producidos por la variación del pH sobre el espectro o zona espectral de interés del reactivo investigado.

Estamos convencidos de que esta observación, realizada por nosotros con el "paladiazó", puede constituir un caso general mucho más frecuente de lo que normalmente se supone, por lo que consideramos que cualquier investigación a realizar con un reactivo orgánico nuevo debería ir precedida de un estudio previo del posible efecto fototrópico del haz luminoso del instrumento sobre el reactivo en cuestión, antes de iniciar el estudio de los puntos isosbéticos del mismo. Insistimos sobre esta cuestión, contraria, por ejemplo, a la observación de Brode (58), que concluyó la ausencia de tales efectos instrumentales perturbadores en el caso de los compuestos aromáticos por él investigados (derivados del azobenceno).

Aunque tales discrepancias pueden derivarse tanto de las presumiblemente diferentes características del haz luminoso del instrumento particular que se emplee, como de la propia naturaleza del reactivo en cuestión, la posibilidad de que el citado efecto fototrópico pueda producirse en un caso concreto no debe descartarse nunca "a priori".

Otro punto de gran interés, generalmente ignorado, a tener muy en cuenta siempre que se proceda al estudio experimental de los puntos isosbéticos de un nuevo sistema, se refiere a los procesos cinéticos implicados por cada etapa de interconversión protolítica particular. Nosotros hemos observado, estudiando los equilibrios protolíticos tanto del "arsenazo III" como del "paladiazó", que existen grandes diferencias en el intervalo de tiempo necesario para conseguir el establecimiento de cada etapa protolítica particular (prescindiendo de otros factores complicativos, según se referirá más adelante). El desconocimiento de tales procesos cinéticos, puede traducirse con gran facilidad en la obtención de puntos isosbéticos "ficticios" ("cinéticos", no "protolíticos"), que pueden perturbar grandemente, cuando no falsear por completo, la interpretación de un determinado esquema de protolisis. En contra de lo que generalmente se supone, el establecimiento de tales procesos de equilibrio dista mucho de ser instantáneo, según hemos podido comprobar en relación con el estudio de los dos sistemas aludidos. Salvo en medios fuertemente ácidos o alcalinos, según se especificará oportunamente al llegar a la descripción de los mismos, nosotros hemos dejado transcurrir períodos de tiempo comprendidos entre las 12-48 horas entre la alteración de la acidez de las soluciones de "paladiazó" de partida y el registro de sus espectros. En todo caso, como norma general puede decirse que es necesario realizar un estudio cinético previo de los procesos de interconversión del reactivo aplicado a toda la extensión de la escala de acidez que se desea cubrir. Por las razones indicadas, es conveniente dejar transcurrir un intervalo de tiempo apreciable (generalmente 24-48 horas) antes de proceder al registro espectrofotométrico de cada serie de disoluciones del reactivo, siendo lo más conveniente operar en condiciones de tiempo transcurrido constante para proceder al registro espectrofotométrico de las diversas series de soluciones preparadas para cubrir los diversos intervalos isosbéticos, con el fin de que los resultados experimentales sean más direc-



tamente comparables (evitación de "solapamientos" de intervalos de pH y puntos isobésticos derivados de la presencia de procesos cinéticos no controlados).

Los diferentes valores de pH correspondientes al intervalo pH 1-13 se han fijado para las distintas soluciones de "paladiazó" investigadas recurriendo, en unos casos, al empleo de tampones de tipo convencional de Robinson-Stokes (67), mientras que, otras veces hemos empleado tampones constituidos por mezclas de aniones muy complejantes (con objeto de complejar posibles trazas de cationes metálicos que podrían interferir con el estudio espectrofotométrico del reactivo, por dar lugar a la formación de complejos fuertemente coloreados), tales como la descrita por Budš-šinský y Haas (9), especialmente apropiada para tal fin. Los valores pH 13 fueron establecidos empleando NaOH 0,1-0,5M, realizando su medición en atmósfera inerte de nitrógeno, burbujeado a través de tales soluciones, mientras que, los valores de pH 1 fueron establecidos mediante el empleo de  $\text{ClO}_4\text{H}$  70% convenientemente dosificado. El electrodo de vidrio empleado, de bajo error alcalino, permitió la medición satisfactoria de valores de pH comprendidos entre los límites 0,5-13,5.

En la tabla XVI se resumen las características más notables obtenidas para el sistema "paladiazó"- $\text{H}_2\text{O}$ -NaOH-, derivadas de la interpretación de los puntos isobésticos detectados en el mismo, según ha podido inferirse del estudio de las numerosas gráficas obtenidas en la realización de un laborioso y minucioso programa experimental, que resume la fig. 27.

Debido a la complejidad que presenta el sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , hemos creído más conveniente tratar esta cuestión separadamente y con gran detalle en un capítulo posterior.

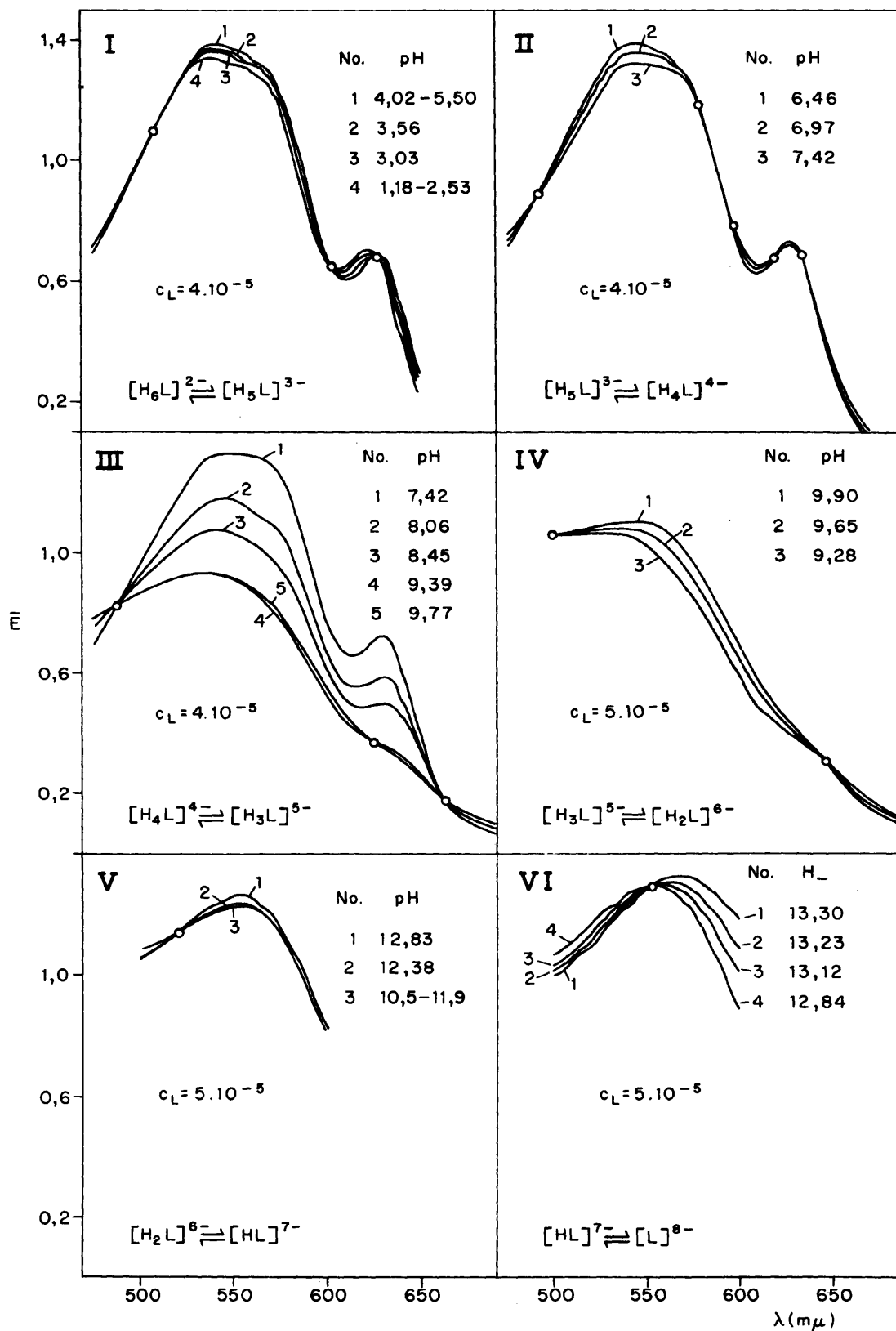


FIG. 27. — PUNTOS ISOSBESTICOS DEL "PALADIAZO" (l=10 mm.).

T A B L A X V I

Resultados obtenidos por interpretación de los puntos isobásticos correspondientes a los intervalos de existencia característica de los equilibrios sucesivos del paladiaz. Sistema paladiaz-H<sub>2</sub>O-NaOH.

Especies en equilibrio	Constantes del sistema	Puntos isobásticos característicos (mu)	Intervalo de existencia	Grupo probable disociado
$[H]^{8-}$	$\xi_0$	ninguno	$H_- \geq 17$	especie libre total mento desprotonizada.
$HL^{7-} \rightleftharpoons L^{8-}$	$K_1, \xi_1, \xi_0$	555	$12,9 \geq pH, H_- = 17$	2º grupo fenólico.
$H_2L^{6-} \rightleftharpoons HL^{7-}$	$K_2, \xi_2, \xi_1$	520-525	$10,5 \geq pH \neq 12,9$	4º grupo arsónico.
$H_3L^{5-} \rightleftharpoons H_2L^{6-}$	$K_3, \xi_3, \xi_2$	500; 645	$9,28 \geq pH \neq 9,90$	3er. id. id.
$H_4L^{4-} \rightleftharpoons H_3L^{5-}$	$K_4, \xi_4, \xi_3$	490; 665	$7,42 \geq pH \neq 8,45$	1er. id. fenólico.
$H_5L^{3-} \rightleftharpoons H_4L^{4-}$	$K_5, \xi_5, \xi_4$	495; 580; 620; 635	$6,46 \geq pH \neq 7,42$	2º grupo arsónico.
$H_6L^{2-} \rightleftharpoons H_5L^{3-}$	$K_6, \xi_6, \xi_5$	520; 602,5; 627,5	$2,50 \geq pH \neq 5,55$	1er. id. id.
$[H_6L]^{2-}$	$\xi_6$	425; 465; 585 (≠)	$1,18 \geq pH \neq 2,50$	especie libre

(≠) El intervalo  $pH \neq 2,5$  será considerado con mayor detalle más adelante, en relación con el sistema paladiaz ClO<sub>4</sub>H-H<sub>2</sub>O.

### 2.3 DETERMINACION DE LAS CONSTANTES PROTOLITICAS DE INESTABILIDAD

( $K_6-K_1$ ) DEL PALADIAZO EN EL INTERVALO  $1,0 \pm \text{pH} \leq 14$ . (MEDIO ACUOSO)

La determinación de las constantes de inestabilidad del "paladiazó" en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 14 se ha llevado a cabo recurriendo a la representación de la función  $\bar{E} = f(\text{pH}, \lambda)$  incluida en la fig. 28. Se han seleccionado para tal fin las longitudes de onda de 540 y 630 mμ, ya que según puede inferirse del estudio de la fig. 27, es precisamente a estos valores de  $\lambda$  donde cabe esperar que las variaciones de la absorbancia sean máximas en función de la variación del pH, lo que repercutirá en una mayor exactitud de los resultados a calcular a partir de tal función.

Las líneas verticales de trazo discontinuo que aparecen en la fig. 28 corresponden a los intervalos de pH más probables, en los que se supone que predomina el equilibrio entre dos especies, correspondiente a la constante de inestabilidad que se indica en cada uno de tales intervalos. La delimitación de dichos intervalos, asignándoles la correspondiente etapa del sistema de equilibrios sucesivos incluidos en la tabla XVI se ha realizado ateniéndonos fundamentalmente a los resultados obtenidos por aplicación del método de los puntos isosbéticos (tabla XVI), en conexión directa con las conclusiones obtenidas en la valoración potenciométrica del "paladiazó" (1.4.5). Además, las discontinuidades y "plataformas" horizontales que muestran las funciones representadas en la fig. 28, han servido de valioso elemento adicional comparativo para el establecimiento de la delimitación de tales intervalos. Puede decirse que, el conjunto de datos barajados mediante el empleo de los tres métodos citados, muestra una concordancia muy satisfactoria, que permite asegurar que la selección de tales intervalos protolíticos no estará afectada por errores de magnitud mayor que los usuales propios del empleo de tales técnicas, que resultan frecuentemente en una imprecisión en la obtención de

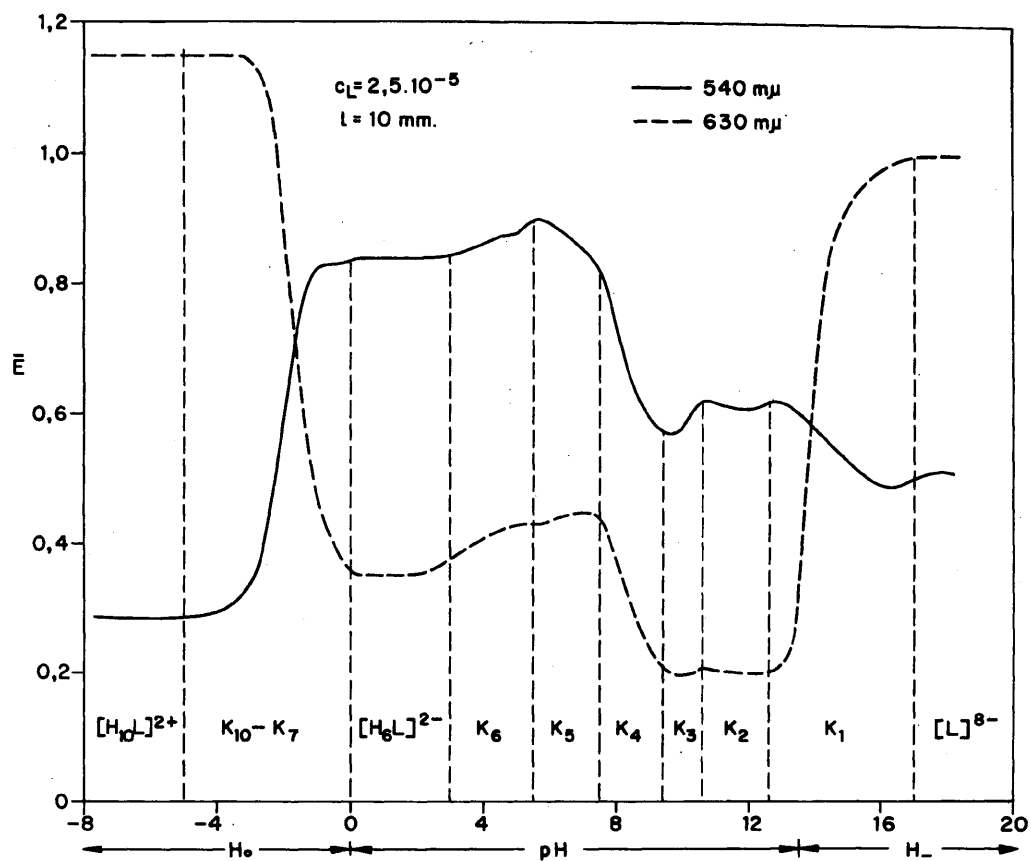


FIG. 28.— FUNCIÓN  $E=f(pH, H_0, H_-, \lambda)$  DEL "PALADIAZO" OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE PARA 540 Y 630  $m\mu$ .

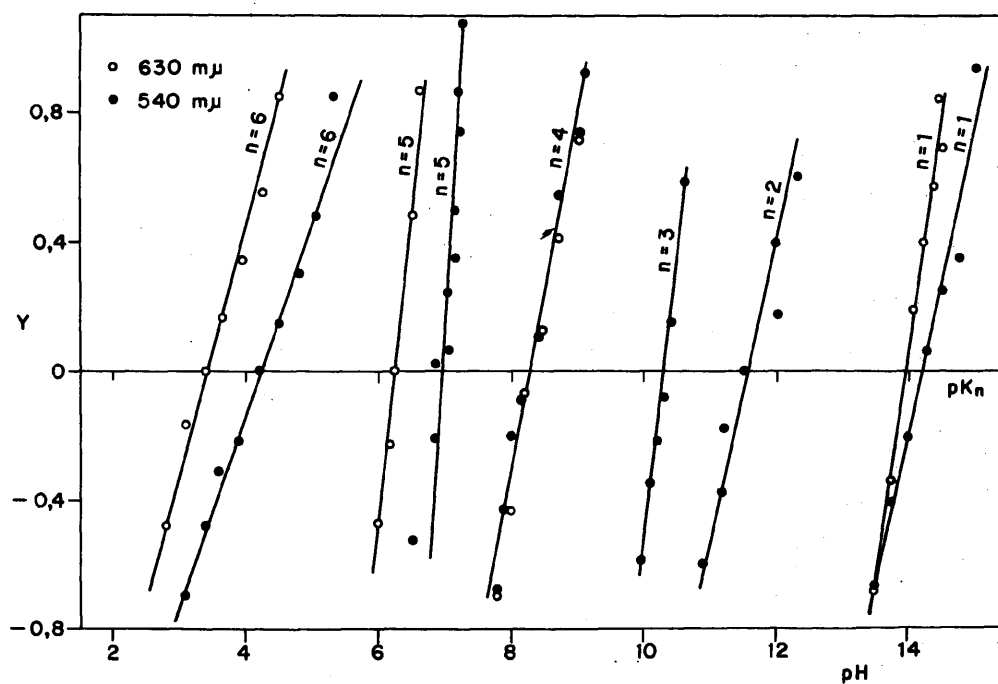


FIG. 29.— CÁLCULO GRÁFICO DE LOS VALORES  $pK_n$  DE INESTABILIDAD DEL "PALADIAZO".

los valores finales pK del orden de  $\pm 0,5$  unidades.

Las dos funciones representadas en la fig. 28 muestran un gran parecido cualitativo por lo que se refiere al signo de la variación de la absorbancia en función del pH, salvo por lo que se refiere a los intervalos  $\text{pH} \geq 13$  y  $\text{pH} \leq 0$ , donde el signo de la variación de la magnitud estudiada muestra una inversión muy acusada<sup>¶</sup>. Más adelante se volverá sobre estas cuestiones, de gran importancia en relación con las 4 primeras y última etapa de disociación del "paladiazó".

En la tabla XVII se resumen los resultados de cálculo obtenidos, tanto para las constantes de inestabilidad ( $K_1-K_6$ ), como para los coeficientes de extinción molecular de las correspondientes especies en equilibrio ( $\epsilon_0 - \epsilon_6$ ) del "paladiazó", calculados a 540 y 630 mμ. Tales valores han sido calculados por dos métodos diferentes, cuya exactitud creemos que es de orden semejante y no muy grande, no tanto por lo que se refiere al método de cálculo en sí, como por lo que respecta a la indeterminación inevitable existente en la selección de los valores experimentales adecuados, que depende en primer término de la exactitud obtenida en la asignación de intervalos de pH a los seis equilibrios considerados. Además, muy especialmente en las zonas horizontales o casi horizontales de las funciones  $E = f(\text{pH}, \lambda)$ , las pequeñas diferencias en valor absoluto de los valores correspondientes a las absorbancias seleccionadas para el cálculo pueden ser tan pequeñas que imposibiliten, o al menos se tra-

---

(¶) En la fig. 28, así como también en figuras sucesivas, las necesidades de representación gráfica del intervalo de acidez implicado por la continuidad de las funciones  $H_0$ , pH y  $H_-$  nos obligan a fijar arbitrariamente un punto "cero" carente de significación real. Este hecho constituye precisamente uno de los escollos básicos con que tropieza la asignación de continuidad a los valores de acidez comprendidos entre las escalas de pH y función  $H_0$ , ya que se pasa de valores de acidez muy pequeños (aunque positivos, en términos de pH) a valores de acidez negativos (en términos de la función  $H_0$ ), sin que exista en realidad un punto cero de acidez que delimite el sentido físico de la variación de la acidez. Tal insuficiencia conceptual es tanto más insatisfactoria y carente de lógica si se considera que para valores muy bajos de la acidez existe un intervalo bien definido donde los valores pH y  $H_0$  se identifican.

TABLA XVII

Resultados obtenidos para las constantes de inestabilidad ( $K-K_1$ ) y para los coeficientes de extinción molecular  $\epsilon - \epsilon_1$  del paladiazó.

Magnitudes calculadas	(mμ)	Método de cálculo utilizado			
		Fórmulas /11-13/		Fórmulas /14-17/	
		$K_n$	$\epsilon_n$	$K_n$	$\epsilon_n$
$K_1, \epsilon_1$	540	$1,13 \cdot 10^{-14}$	$2,51 \cdot 10^4$	$1,77 \cdot 10^{-14}$	$2,73 \cdot 10^4$ $2,10. "$ $2,44. "$
	630	$3,24 \cdot 10^{-14}$	$8,00 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^{-14}$	$6,36 \cdot 10^3$ $6,38. "$ $7,83. "$
$K_2, \epsilon_2$	540	$3,57 \cdot 10^{-12}$	$2,46 \cdot 10^4$		
	630	$1,47 \cdot 10^{-12}$	$8,11 \cdot 10^3$	$8,65 \cdot 10^{-12}$	$8,47 \cdot 10^3$
$K_3, \epsilon_3$	540	$1,08 \cdot 10^{-10}$ $2,19. "$	$2,25 \cdot 10^4$ $2,25. "$	$2,99 \cdot 10^{-11}$	$2,21 \cdot 10^4$ $2,18. "$ $2,30. "$
	630	$7,77 \cdot 10^{-11}$ $5,89. "$	$8,13 \cdot 10^3$ $8,51. "$		
$K_4, \epsilon_4$	540	$6,95 \cdot 10^{-9}$ $7,97. "$	$3,37 \cdot 10^4$ $2,91. "$	$9,30 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^4$ $3,36. "$ $3,13. "$
	630	$7,28 \cdot 10^{-9}$ $7,50. "$	$1,83 \cdot 10^4$ $1,49. "$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^4$ $1,62. "$ $1,81. "$
$K_5, \epsilon_5$	540	$1,41 \cdot 10^{-6}$ $1,88. "$ $1,55. "$	$3,53 \cdot 10^4$ $3,54. "$ $3,62. "$		
	630	$1,06 \cdot 10^{-6}$ $5,75 \cdot 10^{-7}$ $3,59. "$	$1,72 \cdot 10^4$ $1,72 \cdot 10^4$ $1,73. "$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^4$ $1,70. "$ $1,77. "$
$K_6, \epsilon_6$	540	$5,16 \cdot 10^{-4}$ $3,45. "$	$3,39 \cdot 10^4$ $3,43. "$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^4$
	630	$5,65 \cdot 10^{-4}$ $2,99. "$	$1,51 \cdot 10^4$ $1,57. "$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^4$
(*) Calculados a partir de los valores $\epsilon$ límites de la función $\bar{\epsilon} = f(pH)_\lambda$ en medio fuertemente alcalino, $\epsilon_{540}^{n-1} = 2,06 \cdot 10^4$ y $\epsilon_{630}^{n-1} = 4,00 \cdot 10^4$ , determinados experimentalmente.					

duzcan en una gran imprecisión en los resultados del cálculo de una constante determinada.

El primero de los métodos de cálculo que hemos utilizado ha sido empleado profusamente por muy diversos autores (24, ~~75-80~~, ~~186-189~~) para la resolución de cometidos semejantes relacionados con las etapas de disociación de reactivos orgánicos de tipo poliprótido (generalmente cromogénicos y metalocromicos), basándose el mismo en la introducción de pares de valores  $\bar{E}$ , pH,  $\bar{E}'$ , pH', hallados experimentalmente a partir de una función general  $\bar{E} = f(\text{pH}, \lambda)$  del tipo representado en la fig. 28, en la expresión resultante de la resolución de un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas.

Tal sistema se plantea a partir de la expresión [7], que corresponde a la constante de disociación de un equilibrio general entre dos especies protolíticas definido por la ecuación [8] y de las expresiones que definen, por un lado, la concentración total del reactivo en el sistema en cuestión y, por otra parte, la condición de aditividad de la absorbancia total ( $\bar{E}$ ) del sistema. Estas dos últimas condiciones se formulan respectivamente, mediante las expresiones [9] y [10]

$$c_L = [H_n L] + [H_{n-1} L] \quad [9]$$

$$\bar{E} = \xi_n \cdot l \cdot [H_n L] + \xi_{n-1} \cdot l \cdot [H_{n-1} L] \quad [10]$$

(se prescindo en todos los casos de la inclusión de los signos de la carga oléctrica correspondiente a cada especie protolítica por razones de simplificación).

El método descrito presupone su aplicación a cada uno de los intervalos de pH comprendidos entre dos puntos isosbéticos sucesivos (condición de equilibrio entre dos especies protolíticas distintas sucesivas). En tal caso, analizando las expresiones [7], [9] y [10], de aplicabilidad general a cualquier etapa de disociación del sistema constituido por el "paladiazó", puede observarse que disponemos de un sistema de 3 ecua-



ciones con 4 incógnitas ( $[H_nL]$ ,  $[H_{n-1}L]$ ,  $\xi_n$  y  $\xi_{n-1}$ ), puesto que  $c_L$  se conoce de antemano, mientras que,  $[H]$  y  $\bar{E}$  se hallan directamente a partir de mediciones de pH y espectrofotométricas, respectivamente, realizadas con cada solución particular. Sin embargo, la mayoría de las funciones  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  suelen exhibir un valor constante de absorbancia a partir de un cierto valor de alcalinidad (existencia única de una especie libre totalmente desprotonizada;  $[L^{8-}]$  en nuestro caso) o de acidez (especie protolítica totalmente protonizada), lo que permite determinar los valores límites  $\xi_0$  ó  $\xi_n$ , respectivamente, (tabla XVI), directamente a partir de los datos experimentales<sup>⊗</sup> ( $E_n = \xi_n \cdot l \cdot c_L$ ) reduciéndose así las incógnitas del sistema a tres. Hallado así el valor límite  $\xi_0$  ó  $\xi_n$ , resulta posible resolver el sistema de ecuaciones en cuestión por cálculo escalonado de cada valor  $\xi_n$  a partir del valor  $\xi_{n-1}$  ( $= \xi_0$  inicialmente) experimental, o de cada valor  $\xi_{n-1}$  a partir del valor  $\xi_n$  límite, según los casos.

En nuestro caso concreto del paladiazo (fig. 28), tal constancia de la función representada se produce en medio fuertemente alcalino para las dos longitudes de onda seleccionadas, lo que permite realizar el cálculo del valor  $\xi_{n-1}$  límite ( $= \xi_0$ ) directamente, con lo que disponemos del punto de partida indispensable para la aplicación del método. Por razones que se expondrán más adelante, derivadas de la complejidad del mecanismo de protonización del paladiazo en medio fuertemente ácido, nos hemos abstenido de operar con el valor límite  $\xi_n$ , ya que las favorables características que parecen presentar para tal fin las dos funciones representadas en dicha figura en medio fuertemente ácido son solo aparentes (coexisten-

---

(⊗) En todo lo que sigue de esta exposición designaremos por  $E$  a la absorbancia debida a una sola especie (especie libre), mientras que, mediante la notación  $\bar{E}$  haremos referencia a la absorbancia media o total, debida a la suma de los n valores de absorbancia derivados de la contribución parcial al valor de absorbancia medido ( $\bar{E}$ ) de las n especies que coexisten en proporciones de mezcla variables en cada solución particular.

cia de más de dos especies protolíticas en tales condiciones).

La resolución del sistema de ecuaciones [7], [9] y [10] para una pareja de valores  $\bar{E}$ , pH dentro de un intervalo isosbástico cualquiera conduce a la expresión:

$$K_n = \frac{(\bar{E} - \xi_{n-1} \cdot c_L) [\bar{H}]}{(c_L \cdot \xi_{n-1} - \bar{E})} \quad [11]$$

Haciendo lo mismo con una nueva pareja de valores  $\bar{E}'$ , pH' pertenecientes al mismo intervalo isosbástico se obtiene análogamente

$$K_n = \frac{(\bar{E}' - \xi_{n-1} \cdot c_L) [\bar{H}']}{(c_L \cdot \xi_{n-1} - \bar{E}')} \quad [12]$$

Igualando [11] y [12] y despejando  $\xi_n$ , puesto que el valor límite  $\xi_{n-1}$  ( $= \xi_0$ ) es conocido, se obtiene:

$$\xi_n = \frac{[\bar{H}] (\bar{E}' - \xi_{n-1} \cdot c_L) \bar{E} - [\bar{H}'] (\bar{E} - \xi_{n-1} \cdot c_L) \bar{E}'}{c_L \cdot 1 \{ [\bar{H}] (\bar{E}' - c_L \cdot 1 \cdot \xi_{n-1}) - [\bar{H}'] (\bar{E} - c_L \cdot 1 \cdot \xi_{n-1}) \}} \quad [13]$$

Esta expresión final permite el cálculo de cada valor  $\xi_n$  a partir de cada valor  $\xi_{n-1}$  precedente, es decir que cada valor  $\xi_n$  calculado para una etapa de equilibrio determinada pasa a constituir el valor  $\xi_{n-1}$  para la etapa protolítica siguiente (captación de un protón por seguir el orden inverso  $\xi_0, \xi_1 \dots \xi_n$ ). La función representada en la fig. 28 para 540 y 630 mμ solo nos permite calcular los valores  $K_1-K_6$ , pese a que a primera vista parece que tal cálculo pudiera prolongarse hasta  $K_8$ . El no hacerlo así se debe a las limitaciones impuestas por el inesperado y complejo comportamiento mostrado por el "paladiazó" en medio fuertemente ácido, según se irá detallando en epígrafes sucesivos.

Obtenido cada valor  $\xi_n$  según la expresión [13] resulta entonces fácil calcular el valor  $K_n$  correspondiente recurriendo a las fórmulas [11] ó [12]. Los valores  $K_n$  y  $\xi_n$  calculados mediante la fórmula [13]

(tercera y cuarta columnas en la tabla XVII) se han basado en los coeficientes de extinción molecular límites  $\xi_o^{540} = 2,06.10^4$  y  $\xi_o^{630} = 4,00.10^4$  hallados experimentalmente (medio fuertemente alcalino).

En resumen, el método de cálculo utilizado implica los requisitos siguientes:

- a) Obtención de un punto isosbético para cada etapa protolítica.
- b) Conocimiento previo experimental del valor de un coeficiente de extinción molecular límite.
- c) Aplicación de las fórmulas [11] - [13] a pares de valores  $\bar{E}$ , pH y  $\bar{E}'$ , pH' intermedios dentro de cada intervalo isosbético.

Como es natural, los valores  $\xi_n$  y  $K_n$  calculados sucesivamente se van viendo afectados por los errores crecientes y aditivos cometidos al calcular dichos valores para las etapas de equilibrio previas. Dada la gran cantidad de etapas de equilibrio investigadas (seis) y las insatisfactorias propiedades de la función  $\bar{E} = f(\text{pH}, \lambda)$  en algunos intervalos de pH (especialmente la región pH 10-12,5, fig. 28) es inevitable que el cálculo de ciertos valores  $\xi_n$  y  $K_n$  se vea afectado por errores considerables.

El segundo método de cálculo empleado para obtener los valores  $\xi_n$  y  $K_n$  se debe a Komar (81, 82), habiendo sido aplicado el mismo igualmente por diversos autores en los casos concretos del arsenazo I (83), sulfonazo (84) y de diversos bisdiazoderivados del ácido cromotrópico (85) homólogos del arsenazo III.

Las distintas magnitudes, cuyo cálculo interesa, se obtienen en este método recurriendo a las fórmulas siguientes:

$$K_n = \frac{(\bar{E}_i[\bar{H}]_i - \bar{E}_p[\bar{H}]_p)([\bar{H}]_i - [\bar{H}]_m) - (\bar{E}_i[\bar{H}]_i - \bar{E}_m[\bar{H}]_m)([\bar{H}]_i - [\bar{H}]_p)}{([\bar{H}]_i - [\bar{H}]_p)(\bar{E}_i - \bar{E}_m) - ([\bar{H}]_i - [\bar{H}]_m)(\bar{E}_i - \bar{E}_p)} \quad [14]$$

$$\xi_{n-1} = \frac{(\bar{E}_i \sqrt{H}_i - \bar{E}_p \sqrt{H}_p)(\bar{E}_i - \bar{E}_m) - (\bar{E}_i \sqrt{H}_i - \bar{E}_m \sqrt{H}_m)(\bar{E}_i - \bar{E}_p)}{1 \cdot c_L \{ (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_p)(\bar{E}_i - \bar{E}_m) - (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_m)(\bar{E}_i - \bar{E}_p) \}} \quad [15]$$

$$\xi_n = \frac{\bar{E}_i \bar{E}_m \sqrt{H}_p (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_m) + \bar{E}_m \bar{E}_p \sqrt{H}_i (\sqrt{H}_m - \sqrt{H}_p) - \bar{E}_i \bar{E}_p \sqrt{H}_m (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_p)}{1 \cdot c_L \{ (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_m)(\bar{E}_i \sqrt{H}_i - \bar{E}_p \sqrt{H}_p) - (\sqrt{H}_i - \sqrt{H}_p)(\bar{E}_i \sqrt{H}_i - \bar{E}_m \sqrt{H}_m) \}} \quad [16]$$

$$\xi_n = \frac{\bar{E}_i (K_n + \sqrt{H}_i)}{K_n \cdot c_L \cdot 1} - \frac{\sqrt{H}_i \cdot \xi_n}{K_n} \quad [17]$$

A diferencia del primer método, en que se opera con pares de valores pH y  $\bar{E}$ , el método de Komar se aplica a ternas de resultados experimentales  $\bar{E}_i$ ,  $\bar{E}_m$ ,  $\bar{E}_p$  y sus correspondientes valores  $H_i$ ,  $H_m$ ,  $H_p$ . Este método presenta sobre el anterior la ventaja de que las diversas constantes y coeficientes de los equilibrios sucesivos se calculan de manera independiente, con lo que se reduce la inexactitud motivada por los errores acumulativos de los cálculos precedentes. Sin embargo, en el caso general de los arsenazos y bisdiazarsenazos, que presentan de 6 a 14 etapas protolíticas sucesivas, puede resultar muy difícil la "detección" de los intervalos de pH correspondientes a un equilibrio protolítico determinado a partir de la función  $E = f(pH, \lambda)$ , lo que constituye un requisito previo para la aplicación de las fórmulas [14]-[17]. Por este motivo hemos creído más conveniente utilizar un método mixto en este caso, basado en la detección previa del intervalo de pH de existencia de cada equilibrio mediante el método de los puntos isosbéticos (tabla XVI), seguido por el cálculo de las constantes de interés mediante las expresiones [14]-[17].

Los resultados calculados por este segundo método se incluyen igualmente en la tabla XVII (columnas quinta y sexta), mostrándose los

mismos comparables con los obtenidos por el primer método, en los casos en que la aplicación del segundo método ha sido posible. Las dificultades de orden experimental ya aducidas anteriormente han sido responsables de que la aplicabilidad de este método a la función  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  haya sido mucho más crítica, como puede observarse juzgando por las casillas en blanco que muestra dicha tabla. En la última columna de la tabla XVII se incluyen tres valores  $\xi_n$ , que han sido calculados respectivamente mediante el empleo de las fórmulas [15], [16] y [17] (los dos valores  $\xi_n$  calculados en cada caso se identifican con el valor  $\xi_{n-1}$  al pasar al equilibrio siguiente).

Finalmente, el cálculo de los valores  $K_1-K_6$  se ha llevado a cabo también recurriendo al empleo de un método gráfico muy sencillo, ya utilizado por Suk (80) y Körbl y Kakáč (86). El fundamento de tal método se desprende inmediatamente por aplicación de los logaritmos a las expresiones [11] ó [12]. Se llega entonces, por ejemplo, a partir de [11], a la expresión,

$$pH = \log \frac{(\bar{E} - \xi_n \cdot l \cdot c_L)}{(c_L \cdot \xi_{n-1} \cdot l - \bar{E})} + pK_n = pK_n + \log \frac{[H_{n-1}L]}{[H_nL]} \quad [18]$$

Cuando el término  $\log (\bar{E} - \xi_n \cdot l \cdot c_L) / (c_L \cdot \xi_{n-1} \cdot l - \bar{E})$  (que designaremos abreviadamente por "y") se anule, es decir, cuando  $[H_{n-1}L] = [H_nL]$  se llegará al resultado final  $pK_n = pH$ . El valor de "y" es calculable directamente a partir de los valores  $\xi_n$  y  $\xi_{n-1}$ , que en casos favorables [reactivos con pocas etapas protolíticas y grandes diferencias de valores  $pK$ , que pueden originar plataformas horizontales bien definidas sobre la función  $E = f(pH, \lambda)$ ] se pueden obtener de modo inmediato a partir de la correspondiente función  $E = f(pH, \lambda)$ , asumiendo que la constancia en la absorbancia dentro de determinados intervalos de pH se debe exclusivamente a la presencia de una sola especie protolítica ( $\bar{E} = E_n = \xi_n \cdot l \cdot c_L$ ).

En casos que implican muchas etapas de disociación, unido a la existencia de características espectrofotométricas del reactivo poco favorables (caso del "paladiazó"), los valores  $\xi_n$  y  $\xi_{n-1}$  se pueden calcular según ya se ha descrito.

Los valores  $\xi_n$  promedio obtenidos por tratamiento estadístico de los diversos valores  $\xi_n$  calculados (incluidos en la tabla XVII), se han empleado en conexión con la fórmula [18] para realizar el cálculo gráfico de los valores  $pK_n$ , según se reproduce en la fig. 29. Cuando ello ha sido posible, la fórmula [18] se ha aplicado utilizando los valores  $\xi_n$  hallados directamente a partir de la función  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  de la fig. 28, tanto a 540 ( $n = 1$  hasta  $n = 6$ ) como a 630  $m\mu$  ( $n = 1$ ;  $n = 4$ ;  $n = 5$  y  $n = 6$ ). Para  $n = 2$  y  $n = 3$  ( $pH$  10-12,5) las pequeñas variaciones de absorbancia que muestra la función a 630  $m\mu$  han impedido la aplicación satisfactoria del método (valores  $\Delta\bar{E} = \bar{E} - \bar{E}'$  semejantes a los errores experimentales). El conjunto de valores  $pK$  hallados gráficamente no discrepa en su precisión excesivamente de los valores obtenidos mediante los dos métodos de cálculo anteriormente referidos.

Resulta interesante la comparación de los valores  $pK$  obtenidos gráficamente para las funciones indicadas a 630 y 540  $m\mu$ . La dispersión de valores obtenida para  $pK_1$  es satisfactoria (0,25 unidades  $pK$ ), para  $pK_4$  es prácticamente nula, siendo grande para  $pK_5$  (0,75  $pK$ ) y para  $pK_6$  (0,80  $pK$ ). La concordancia prácticamente total observada para  $pK_4$  se debe a la nítida correspondencia de las funciones  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  a las dos longitudes de onda consideradas, derivada de la presencia del "punto de equivalencia", que se produce cuando se ha alcanzado la valoración de los 4 primeros protones de la molécula del "paladiazó", según se indicó anteriormente (1.4.5). Por lo que respecta a las considerables divergencias mostradas por los valores  $pK_5$  y  $pK_6$ , creemos que la considerable dispersión de valores observada se debe, en el primer caso, a la insatisfactoria definición de los intervalos isosbéticos correspondientes a las

dos etapas de equilibrios sucesivos  $n = 5$  y  $n = 6$ , que se solapan de tal manera, que su identificación resulta muy imprecisa. La correspondiente gran dispersión observada para los valores  $pK_6$  creemos que se deriva de la perturbación producida por el amplio intervalo de existencia de la especie libre  $[H_6L]^{2-}$  en la región de acidez  $H_0 \pm 0 < pH \leq 2$ , que limita con la etapa de equilibrio  $n = 6$ . En este caso, la delimitación de intervalos isobésticos también resultó bastante imprecisa.

#### 2.4 DETERMINACION DE $K_7$ EN MEDIO HIDROXIDO SODICO CONCENTRADO

En diversas ocasiones se ha hecho alusión al quelato fenólico, que es de esperar se forme en el caso del paladiazó al protolizarse el primero de sus grupos fenólicos. Como consecuencia de la estabilidad de tal quelato y por analogía con lo que ocurre con el ácido cromotrópico, consideramos desde un principio sumamente improbable la obtención de un tramo final horizontal en la curva  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  (fig. 28), correspondiente a la especie totalmente desprotonizada  $L^{8-}$ , trabajando en medio exclusivamente "acuoso", es decir llegando hasta el límite más alcalino de respuesta satisfactoria de un electrodo de vidrio de tipo comercial de características constructivas idóneas, por lo que se refiere a la magnitud de su error alcalino. A pesar de que existen electrodos cuya aplicabilidad se indica dentro del intervalo de pH 0-14, nosotros hemos podido comprobar que la utilización práctica de los mismos, en los casos más favorables, está comprendida aproximadamente dentro del intervalo de pH 0,5-13,5. Esto significa, que si pretendemos seguir el curso de la desprotonización completa del paladiazó en medio fuertemente alcalino, tendremos que emplear un método de medida de la alcalinidad distinto del normalmente empleado recurriendo a la utilización de cualquier tipo de electrodo convencional para la medida del pH. Observando la función  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$  de la fig. 28 a 630 m $\mu$ , puede observarse cómo el tramo final de tal curva no tiende a la horizontalidad, para la que postulamos la existencia libre y única de la especie  $L^{8-}$ , hasta que se alcanza un

valor  $H_- \approx 17$ , que corresponde a un medio  $\approx 13M$  de NaOH. Es evidente que no existe electrodo conocido capaz de exhibir una respuesta satisfactoria de pH en tal medio.

La resolución de este problema ha sido abordada, sin embargo, por vez primera por Schwarzenbach y Sulzberger (87) proponiendo una función originalmente denominada " $pH_-$ " por dichos autores, semejante a la función ácida  $H_0$  de Hammett-Deyrup (88), obtenidas ambas mediante el empleo de series de indicadores ácido-base de estructura molecular semejante y mecanismo protolítico idéntico, en conexión con el empleo de medios alcalinos o ácidos de características comprendidas entre las propias del agua y de las soluciones alcalinas o ácidas más fuertes de que se dispone, pasando por todas las concentraciones intermedias. En el caso límite de soluciones diluidas débilmente alcalinas o ácidas, tales funciones  $pH_-$  (modernamente se emplea la notación  $H_-$  exclusivamente) y  $H_0$  se identifican con el pH. En los últimos años se ha incrementado enormemente la atención dedicada al estudio de las funciones alcalinas en medios tanto acuosos como orgánicos de bases fuertes, según se desprende del estudio de la excelente revisión realizada por Bowden (89). Actualmente, la función alcalina de Schwarzenbach, cuya validez general ha sido confirmada y actualizada empleando series de indicadores más apropiados y mejor conocidos, acostumbra a designarse el símbolo  $H_-$ , definido según:

$$H_- = pK_a - \log ([HA] / [A^-]) \quad [19]$$

que es equivalente a la expresión:

$$H_- = - \log (a_{H_3O^+} + f_A / f_{HA}) \quad [20]$$

siendo:

$pK_a$  = logaritmo negativo de la constante termodinámica de disociación del indicador ácido HA en agua



$a_{H_3O^+}$  = actividad del ión ~~oxonio~~ en la solución

$f$  = coeficiente de actividad de la correspondiente especie protolítica del indicador.

En el caso límite (soluciones muy diluidas) en que  $a_{H_3O^+} = [H^+]$  y  $f_A/f_{HA} \rightarrow 1$ , es fácil ver cómo  $H_- = pH$ .

En cambio, a medida que aumenta la alcalinidad del medio, el valor real correspondiente al pH de la solución se hace progresivamente mayor del que se calcula utilizando la expresión

$$pH = \log K_w + \log [OH] \quad [21]$$

lo que justifica la necesidad de obtener tales valores a partir de la función  $H_-$ .

En nuestro caso, representado en la fig. 28, hemos utilizado los valores  $H_-$  de Schwarzenbach-Sulzberger para representar la función  $E = f(pH, A)$  a partir de la concentración estequiométrica de NaOH utilizada en cada caso, para todos los valores  $pH \geq 13,5$ , procediendo a interpolar cada concentración particular en la gráfica representativa de la función  $H_- = f([NaOH])$ . Aunque tales valores discrepan algo de los últimos resultados obtenidos por otros autores y a pesar de los errores incurridos en la interpolación de resultados, creemos que dichos valores son suficientemente buenos como para intentar su utilización con vistas a la determinación del valor de  $K_1$  del "paladiazó" en el intervalo NaOH 0,5-17M.

Para este fin hemos utilizado el mismo método desarrollado originalmente por Heller-Schwarzenbach (39), que ambos autores han aplicado para el cálculo de la constante de estabilidad  $K_1$  del ácido cromotrópico.

A partir de la expresión de la constante de estabilidad correspondiente a la última etapa de disociación del ácido cromotrópico, de la aditividad de las densidades ópticas debidas a las diferentes especies presentes (2 únicamente) y de la identificación de la suma de las con-

centraciones parciales de cada componente con la concentración total del reactivo, tales autores llegan a la expresión

$$\frac{c_0 \cdot c_L}{\bar{E}} - K_1 \left[ \frac{[\bar{H}]}{\bar{E}} - \frac{\xi_1 \cdot [\bar{H}] \cdot c_L}{\bar{E}} \right] - 1 = 0 \quad [22]$$

(hemos transformado la notación de los símbolos originales de modo que se correspondan con la que venimos utilizando para el "paladiazó" hasta este lugar).

La ecuación (22) derivada por Holler-Schwarzenbach es enteramente análoga a una expresión derivada por Ågren (90) en relación con la determinación de las constantes de estabilidad de ciertos ácidos fenólicos, recurriendo igualmente al empleo de métodos gráficos.

Representando el cociente  $c_L/\bar{E}$  frente al término  $[\bar{H}] \cdot (1 - \xi_1 \cdot c_L)/\bar{E}$  se obtiene una recta que corta el eje de abscisas en el punto  $-1/K_1$  ( $K_1$  = constante de estabilidad en este caso) y al de ordenadas en el punto  $1/c_0$ .

En la fig. 30 se reproduce el resultado de aplicar este método al caso del "paladiazó" (para  $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ ), que comparado con el ácido cromotrópico muestra como única diferencia que el valor  $\xi_0$  del "paladiazó" se conoce en nuestro caso "a priori" a partir de los datos experimentales de la fig. 28, lo que no es el caso para el ácido cromotrópico, por no constituir una solución saturada de NaOH un medio suficientemente básico como para desprotonizar totalmente a su quelato fenólico.

Por extrapolación de la recta obtenida en la fig. 30 hemos hallado para  $-1/K_1$  ( $1/K_1$  = constante de inestabilidad) el valor  $-2,34 \cdot 10^{-14}$ , que concuerda muy satisfactoriamente con los valores de  $K_1$  hallados anteriormente (tabla XVII y fig. 29). La intersección de la citada recta con el eje  $c_L/\bar{E}$  nos permite hallar para  $\xi_0$  un valor  $3,92 \cdot 10^4$ , que concuerda también muy satisfactoriamente con el valor  $4,00 \cdot 10^4$  tomado a

partir de los datos experimentales directamente de la función  $\bar{E} = f(\text{pH}, \lambda 630)$ .

Volviendo a la fig. 28, puede observarse cómo para la función representada a 630 mμ, la absorbancia experimenta un rápido incremento a partir de  $\text{pH} \approx 13,5$  tornándose el hábito de la misma casi vertical, hasta hacerse prácticamente horizontal para  $H_- \approx 17$ . Estos hechos van acompañados de notables cambios de color (fig. 32), a través de una variación paulatina desde el violeta ( $\text{pH} \approx 13,5$ ; existencia prácticamente única de la especie  $HL^{7-}$ ) hasta el verde-intenso ( $H_- \approx 14$ ). Juzgando por todo lo expuesto creemos poder afirmar con suficiente fundamento que la desprotonización total del quelato fenólico del paladiazó tiene lugar en el intervalo  $13,5 \approx H_- \approx 17$ .

Como valor  $\epsilon_1$  para la aplicación del método descrito hemos tomado  $8,00 \cdot 10^3$ , obtenido directamente a partir de la fig. 28. Este valor creemos que es suficientemente exacto para tal fin, ya que analizando el intervalo de pH correspondiente al punto isosbético situado a 520-525 mμ, que se refiere al equilibrio  $H_2L^{6-} \rightleftharpoons HL^{7-}$  (tabla XVI, fig. 27-V), puede observarse cómo las variaciones espectrales son mínimas en el intervalo de pH 10,5-12,38, lo que indica que  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_1$  son prácticamente iguales (tramo casi horizontal en la región pH 11-12,5 de la función representada en la fig. 28 para 630 mμ).

Resulta interesante comparar los valores de las constantes de estabilidad obtenidas para los quelatos fenólicos del ácido cromotrópico (Heller-Schwarzenbach,  $\log K_1^{\text{est}} = 15,6 \pm 0,3$ ) y del paladiazó (trabajo presente,  $\log K_1^{\text{est}} = 13,63$ ), que permite concluir que la bisdiazotación del ácido cromotrópico se traduce en un decrecimiento de la estabilidad del quelato fenólico de un orden de magnitud de unas 100 veces. Este resultado, sumamente interesante, no es en modo alguno sorprendente, ya que la introducción de los grupos  $-N=N-$  en la molécula del ácido cromotrópico se traduce en la aparición de sistemas de electrones  $\pi$ ,

lo que unido a la carga real positiva que adquiere uno de los átomos N de cada grupo diazo resulta en una serie de estructuras de resonancia que hacen más positivo el átomo de oxígeno del grupo fenólico no disociado, con lo que el quelato fenólico pierde gran parte de su excepcional estabilidad. El notable cambio de color que acompaña a esta última etapa de disociación del paladiazó, también puede explicarse por consideraciones electrónicas análogas, derivadas fundamentalmente de la presencia de átomos portadores de cargas eléctricas reales, que participan en la formación de sistemas de electrones conjugados, dando lugar a una especial intensificación del color como consecuencia del incremento del momento de transición que motivan (gran variación inducida en el momento dipolar durante la transición al estado excitado) (91).

Observando la fig. 32 puede observarse cómo a medida que aumenta la concentración de NaOH del medio tiene lugar de modo progresivo y pronunciado un apreciable desplazamiento batocrómico del máximo de absorción del "paladiazó", acompañado también por un notable efecto hipercrómico. En medio 0,1M NaOH el reactivo muestra color rojo-violeta que pasa a morado en medio 1M NaOH, tornándose azul-intenso en medio 5M NaOH, azul-verdoso en medio 10M NaOH y verde-intenso a partir de NaOH 12-13M. Estos cambios de color se derivan del desplazamiento del máximo de absorción desde 555 mμ (0,5N NaOH) hasta 635 mμ (NaOH = 5M). Sin embargo, pese a que el efecto batocrómico cesa para NaOH = 5M, el efecto hipercrómico continúa hasta NaOH 13-14M. A partir de NaOH 13-14M, parece observarse un ligero efecto hipocrómico hasta un medio saturado en NaOH (17M NaOH), aunque debido a la elevada concentración iónica del medio, este efecto pudiera deberse también a un "efecto del medio" más que a un verdadero efecto hipocrómico, que por otra parte resulta difícil de explicar de otra manera, ya que no cabe esperar la aparición de ninguna especie adicional distinta de  $L^{8-}$ . Al igual que se detallará más adelante, en relación con los procesos de protonización que experimenta el "pala-

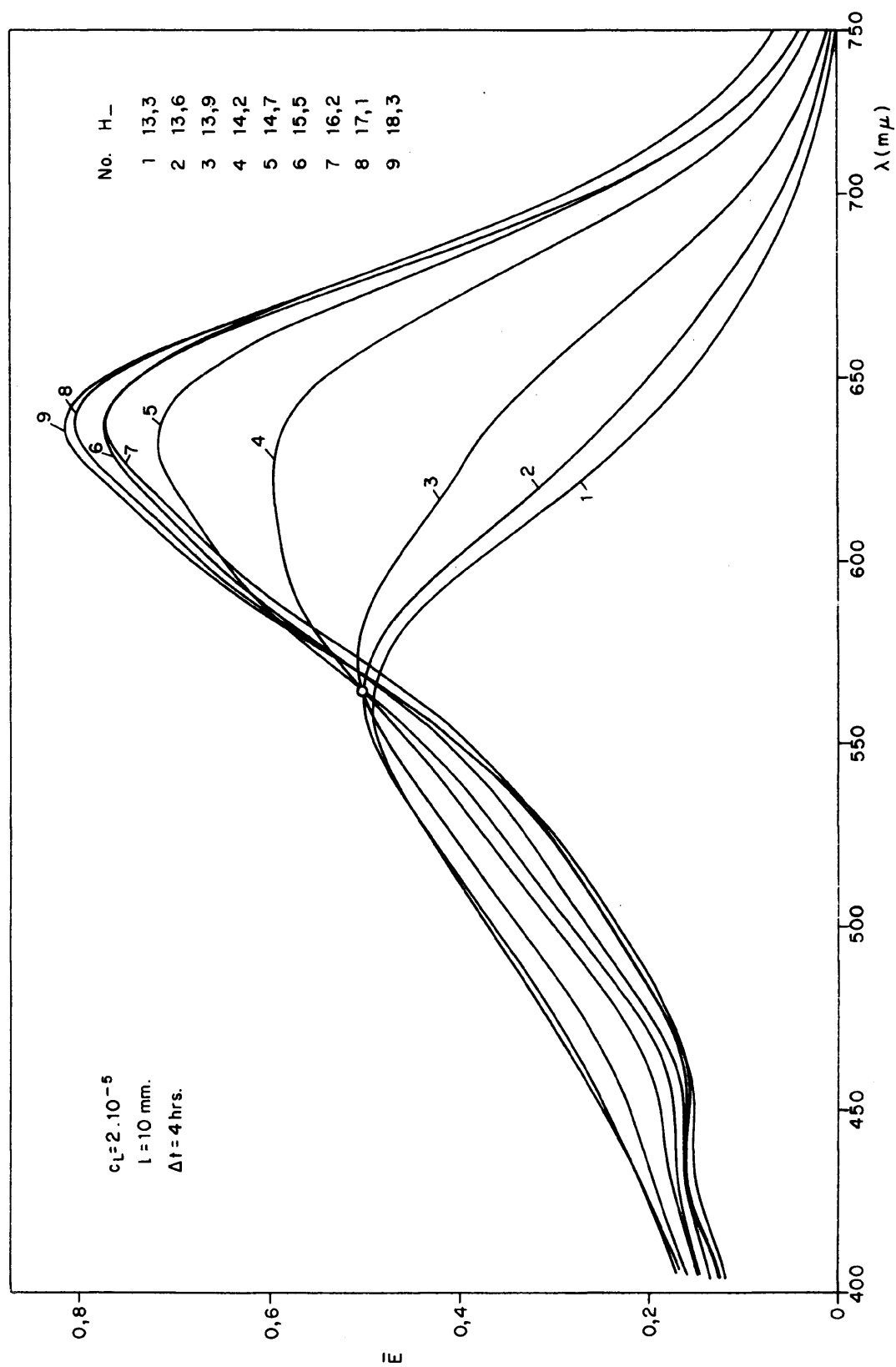


FIG.32. — ESPECTROS DE ABSORCION DEL "PALADIAZO" EN MEDIO HIDROXIDO SODICO.

diazo" on  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, es casi seguro que el desplazamiento batocrómico observado para el máximo de absorción del paladiazó a medida que aumenta la concentración de  $\text{NaOH}$  (fig. 31) se debe a un efecto solvocrómico típico del medio, directamente relacionado con interconversiones mesoméricas reversibles entre diferentes estructuras moleculares del reactivo (transiciones azoicas-quinonhidrazónicas).

Finalmente, parece oportuno hacer constar que la aplicación del método gráfico referido para el cálculo de  $K_1$ , utilizando la función  $\bar{E} = f(\text{pH}, \lambda)$  a 540  $\mu$  no permitió la obtención de resultados satisfactorios.

## 2.5 DETERMINACION DE $K_{10}-K_7$ EN MEDIO ACIDO PERCLORICO CONCENTRADO

Como ya se indicó y discutió al principio de la presente Sección, la determinación de las constantes de inestabilidad correspondientes a la protonización de los grupos diazo del "paladiazó" y a la disociación de sus grupos sulfónicos solo es posible en un medio ácido suficientemente concentrado, según la etapa protolítica que se pretenda estudiar.

Para tal fin hemos seleccionado el ácido perclórico por constituir uno de los medios más ácidos conocidos (94), exhibiendo al mismo tiempo mejores características prácticas que los demás ácidos minerales fuertes usuales (ausencia de especies oxidantes en equilibrio como ocurre, p.e., con el  $\text{NO}_3\text{H}$  que inutilizarían el "paladiazó" de no añadir reductores adecuados, implicando la introducción de sustancias extrañas; ausencia de vapores corrosivos como ocurre con el  $\text{ClH}$  que pueden dañar los dispositivos ópticos del espectrofotómetro; mayor acidez que el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  etc.)

Desde el punto de vista de su comportamiento electrolítico, el ácido perclórico resulta mucho más indicado que cualquier otro ácido, ya que según Dawber (95), que ha estudiado la función ácida  $\text{H}_0$  de este ácido, su grado de disociación se mantiene igual a 1 hasta aproximadamente 4M, lo que concuerda aproximadamente con las conclusiones inferidas por Akitt y cols. (96), que han realizado mediciones de la resonancia del ión clo-

ro para establecer la concentración inicial de  $\text{ClO}_4\text{H}$  para la que empieza a hacerse patente la aparición de moléculas de ácido perclórico no disociadas.

El tratamiento de la acidez en el medio seleccionado por nosotros, se ajusta íntegramente a la función ácida de Hammet (88) definida según la expresión:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = - \log (a_{\text{H}_3\text{O}^+} + f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}) = - \log h_0 \quad [23]$$

El significado de las diversas magnitudes, así como el fundamento teórico del método empleado para el establecimiento de la escala de acidez  $H_0$ , son análogos a lo ya espuesto anteriormente (capítulo precedente, fórmulas [19-21]). Al igual que se refirió para  $H_-$ , la función  $H_0$  ha sido objeto y continúa siéndolo de una intensa investigación, según puede apreciarse del estudio de las detalladas revisiones bibliográficas realizadas por Paul y Long (97) y por Vinnik (160). Los valores originales de Hammett-Deyrup (88) han sido objeto de permanente comprobación, habiendo experimentado la función  $H_0$  sucesivas correcciones, a medida que se han ido empleando nuevos indicadores y métodos experimentales más apropiados (89, 99).

Nos llevaría demasiado lejos esbozar, siquiera fuese de pasada, el interés que presenta esta función en sus múltiples implicaciones termodinámicas, que ha dado lugar a la realización de un gran número de investigaciones relacionadas con el estudio de los coeficientes de actividad, números de hidratación, grado de disociación, mecanismos catalíticos, etc., en soluciones de ácidos débiles y fuertes más o menos concentrados.

Para nuestros fines hemos adoptado como más seguros los valores  $H_0$  hallados por Yates y Way (100) para el ácido perclórico, siendo preciso partir del supuesto previo -en relación con nuestro caso concreto del "paladiazó"- de que tal función, establecida utilizando determinados

indicadores ácido-base de características forzosamente diferentes de las del reactivo objeto de estudio, es aplicable con suficiente exactitud a nuestro caso particular.

Finalmente, creemos oportuno hacer constar que la aparentemente desmesurada extensión que hemos dado a este capítulo la consideramos plenamente justificada ante el cúmulo de observaciones curiosas y dificultades de todo tipo que hemos hallado para llegar al cálculo de los valores  $K_{10}-K_7$ , lo que se ha traducido en la necesidad de subdividir adecuadamente el epígrafe principal, con objeto de conseguir una exposición suficientemente clara y progresiva de todos los aspectos experimentales implicados. Como resultado final del estudio realizado hemos conseguido hilvanar suficientemente un conjunto de hechos experimentales aparentemente anómalos e imprevistos, verdaderamente intrigante, relativo al comportamiento del "paladiazó" en medio ácido perclórico, que esperamos se ajuste suficientemente, al menos en su interpretación fundamental, a la realidad del complicado comportamiento de dicho reactivo, en cuya esencia ha sido posible profundizar gracias a la realización de un programa experimental sumamente amplio y laborioso, en muchas ocasiones, sumamente reiterativo.

#### 2.5.1 Fenómenos coloidales y cinóticos, Anfoterismo y punto iso- eléctrico del paladiazó =====

Ya desde un principio pudo observarse un comportamiento aparentemente anómalo y desconcertante del "paladiazó" en la zona de acidez comprendida en el intervalo  $1 \geq \text{pH}$ ,  $\text{H}_0 \leq -3$  ( $0,1 - 6\text{M ClO}_4\text{H}$ ). A partir de dichos límites extremos, moderada y fuertemente ácidos respectivamente del intervalo considerado, las soluciones de "paladiazó" se mostraron perfectamente estables en el orden de concentración del reactivo normalmente utilizado ( $2,5-3,75 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ), lo que no fué el caso para dicho intervalo de acidez, que según las condiciones experimentales (temperatura, orden de adición de reactivos, tiempo, concentración total del reactivo,



etc.) suministró resultados contradictorios y muy poco reproducibles. Tales hechos se tradujeron en el establecimiento de una aparente y brusca discontinuidad en el curso de las funciones  $\bar{E} = f(H_0, \lambda)$  en el mencionado intervalo.

Este resultado se mostraba en flagrante contradicción con las hipótesis que es dado aceptar como válidas, tratándose de un sistema de equilibrios protolíticos sucesivos con puntos isosbéticos bien diferenciados, cual es el caso que nos ocupa.

La repetición conveniente de experimentos dentro de este intervalo de acidez, variando adecuadamente las distintas condiciones experimentales, ha permitido sistematizar los fenómenos observados, según se resumen en la tabla XVIII.

Las conclusiones deducidas del estudio de dicha tabla indican que las perturbaciones observadas en el intervalo ácido de "inestabilidad" del paladiazó solo se producen cuando se trabaja a temperaturas inferiores a la ambiente ( $10-15^\circ$ ), cuando se emplean concentraciones de reactivo superiores a  $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$  y cuando a continuación del ácido perclórico se añade agua, antes que el "paladiazó".

Las soluciones estables de paladiazó de  $pH = 1$  muestran un color violáceo, mientras que, las soluciones en medio  $H_0 \approx -3,0$  lo muestran verde-intenso (diferentes tonalidades). En el intervalo  $1 \approx pH$ ,  $H_0 \approx -3,0$ , que constituye la zona de mayor inestabilidad del paladiazó, el color de las soluciones va variando continua y progresivamente en función del tiempo desde violeta a morado, índigo, azul y azul-verdoso.

Creemos que los factores de inestabilidad aducidos se deben todos a una misma y única causa, directamente relacionada con la solubilidad del reactivo en el medio en cuestión. En cuanto a la apariciencia coloidal manifestada por diversas soluciones en la fase evolutiva previa a la precipitación, no nos parece extraño que el "paladiazó", caracterizado por poseer una voluminosa estructura de elevado peso molecular, se

manifieste como un electrolito coloidal a partir de un cierto valor de su concentración, especialmente en la región de acidez donde existe de manera predominante en forma de la especie molecular  $[H_3L]^0$ , que señala el punto de transición entre las cargas reales de signo positivo y negativo, de que son portadoras las micelas del reactivo. La naturaleza semicoloidal de algunos reactivos orgánicos en función de su concentración en solución acuosa, ha sido ya establecida inequívocamente por diversos autores para la torona (101), el alizarinsulfonato sódico (102), el ácido cromotrópico (103), el arsenazo III (51) y algunos reactivos más. Si como es lógico suponer, también el "paladiazó" se comporta como un electrolito coloidal a determinadas concentraciones, resulta fácil explicar el fenómeno de precipitación advertido en el intervalo de acidez en que presumiblemente predomina la existencia de la especie molecular neutra  $[H_3L]$ , como consecuencia de la inestabilidad que se deriva de la neutralización de la carga real del coloide, directamente relacionada, con un proceso típico de coagulación (coloide irreversible o liofóbico).

Es muy posible que este comportamiento observado para el "paladiazó", que parece exhibir un mínimo de solubilidad muy acusado especialmente en la región  $-0,70 \approx H_0 \approx -1,25$  (1,6-2,8M  $ClO_4H$ ) sea de índole semejante al fenómeno de coagulación observado para numerosos aminoácidos en el punto isoelectrónico.

En lo hasta aquí expuesto, se ha venido hablando insistentemente de equilibrios protolíticos reversibles dentro del amplísimo intervalo de acidez comprendido en el sistema 11,65M  $ClO_4H$ -paladiazó- $H_2O$ -17M NaOH. La validez de este aserto se ha confirmado cualitativamente de manera rápida, a partir de los cambios reversibles de color obtenidos en el sistema, en función de la variación de la acidez cuantas veces se ha ensayado esta cuestión. La solución verde-intenso de "paladiazó" en  $ClO_4H$  o NaOH suficientemente concentrados, se torna azulada, añil o violácea de manera instantánea por dilución conveniente con agua y lo mismo se verifica a

# T A B L A X V I I I

Resumen de observaciones realizadas en la región ácida de "inestabilidad" del "paladiazó"

Serie (No.)	$c_L$	Orden de adición*	t (°C)	Observaciones
1	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + \text{paladiazó} + H_2O$	20-25	Precipitación intensa a las 2-3 hrs. en la región $-0,1 \pm H_0 \pm -0,4$ ( $0,7-1,15M ClO_4H$ ).
2	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + H_2O + \text{paladiazó}$	10-15	Precipitación masiva en $\pm 8$ hrs. en todo el intervalo $-0,30 \pm H_0 \pm -3,0$ ( $0,9-6M ClO_4H$ ).
3	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + \text{paladiazó} + H_2O$	20-25	Precipitación esporádica de algunas muestras en el intervalo $-0,8 \pm H_0 \pm -1$ ( $1,85-4,6M ClO_4H$ ) en $\pm 24$ hrs. Ningún precipitado al cabo de 1 mes en la zona $-1,03 \pm H_0 \pm -3,0$ ( $2,3-6M ClO_4H$ ).
4	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + H_2O + \text{paladiazó}$	20-25	Las muestras comprendidas en el intervalo $0,1 \pm H_0 \pm -0,60$ se mostraron estables en las primeras 48 hrs. La zona $-0,70 \pm H_0 \pm -1,25$ se mostró muy inestable exhibiendo una cinética rápida de decrecimiento en las 3-4 primeras horas. A partir de entonces las soluciones adquirieron <u>aspecto coloidal</u> produciéndose precipitaciones incipientes. A las 24 hrs. se habían producido precipitaciones importantes en todo el intervalo de acidez indicado.
5	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + \text{paladiazó} + H_2O$	20-25	No se observó ninguna precipitación durante los primeros 12 días en todo el intervalo $0,1 \pm H_0 \pm -3,0$ ( $0,5-6M ClO_4H$ ).
6	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$ClO_4H + \text{paladiazó} + H_2O$	20-25	No se observó ninguna precipitación en el intervalo $0,1 \pm H_0 \pm -3,0$ en varios meses.

(\*) Se trabajó con matraces aforados de 25 ó 50 ml. Se añadió primeramente la cantidad necesaria de  $ClO_4H$  y a continuación  $H_2O$ , o "paladiazó", según los casos. Finalmente se procedió a aforar con  $H_2O$  homogeneizando y dejando enfriar cada solución a continuación. Este último proceso se repitió hasta que el volumen de la solución se mantuvo invariable con el tiempo.

la inversa, procediendo a añadir suficiente cantidad de  $\text{ClO}_4\text{H}$  o  $\text{NaOH}$  a una solución acuosa de "paladiazó".

Creamos que la justificación del efecto producido por el orden de adición de reactivos establecido como óptimo, a efectos de la minimización de anomalías ( $\text{ClO}_4\text{H} + \text{"paladiazó"} + \text{H}_2\text{O}$ ), se debe precisamente a esta rápida reversibilidad de equilibrios, pues al añadir inicialmente el reactivo sobre el  $\text{ClO}_4\text{H}$  pasamos a obtener probablemente una especie protonizada del "paladiazó", que por dilución posterior se transforma reversiblemente en una especie neutra ( $\text{H}_8\text{L}$ ) o negativamente cargada (según el factor de dilución), reduciéndose así considerablemente el riesgo de precipitación en que se incurre cuando se trabaja inicialmente en la región de acidez próxima a la especie neutra  $[\text{H}_8\text{L}]^0$ . Este orden de adición recomendado se traduce en un neto "efecto estabilizador" o "protector" de la tendencia de la solución a volverse coloidal en condiciones de acidez del medio desfavorables.

Para confirmar estas hipótesis hemos llevado a cabo el sencillo experimento siguiente:

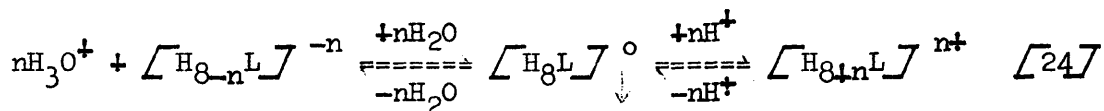
En un matraz de 50 ml se añadieron 8 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,65M, seguidos por unos 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y, una vez homogeneizado el conjunto, se añadieron a continuación 10 ml de una solución acuosa  $1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$  de paladiazó. Se establecieron así unas condiciones experimentales muy favorables a efectos de conseguir una rápida precipitación del paladiazó ( $c_L = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{H}_0 -0,80$ ).

La precipitación fué casi inmediata, aunque no cuantitativa, prosiguiendo de manera lenta en días sucesivos, a juzgar por el aclaramiento progresivo experimentado por la solución coloreada sobrenadante. El precipitado mostró color morado-azulado, ensayándose su "redisolución" tanto por dilución del medio con agua como por incremento de la acidez del mismo añadiendo ácido perclórico. Para ello se pasó el contenido íntegro del matraz a un vaso de precipitados de 100 ml, que se mantuvo en

- 175 -

constante agitación mediante un agitador magnético, con el fin de que las porciones alíquotas a tomar del mismo fuesen lo más homogéneas posible. Se pipetaron entonces sendas fracciones alíquotas de 10 ml de la suspensión en dos matraces de 50 ml, añadiendo agua en uno de ellos y 30 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  conc. en el otro. A continuación se aforaron ambos matraces a 50 ml con agua y se homogeneizaron. La redisolución del precipitado azulado fué inmediata en ambos casos. La solución acuosa se tornó de color violáceo, mientras que, la solución perclórica adquirió un color verde-intenso.

Este resultado confirma la validez fundamental de nuestras hipótesis, permitiendo concluir que el "paladiazó" muestra un comportamiento anfótero, actuando como ácido en medio ácido moderadamente concentrado y como base en medio ácido fuerte, según el esquema



Con objeto de obtener datos cuantitativos sobre esta interesante cuestión hemos procedido a realizar la determinación experimental del valor exacto  $\text{H}_0$  de mínima solubilidad del paladiazó. Con este fin hemos preparado dos series de disoluciones  $c_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$  variando progresivamente la acidez dentro del intervalo  $-0,4 = \text{H}_0 \neq 2,7$  que se dejaron en reposo durante ocho días, procediendo a continuación a centrifugar sendas fracciones de 10 ml. del sobrenadante de cada solución por espacio de 30 min. a 2.300 r.p.m. A continuación se procedió a medir la absorbancia de cada sobrenadante centrifugado frente a un blanco de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (de la misma concentración en cada caso), realizando la medida a la longitud de onda correspondiente al punto isobéptico que presenta el sistema investigado en el intervalo 560-590  $\mu$ , en función de la cinética de equilibrios, según se detallará en el epígrafe próximo. La existencia de tal punto isobéptico (absorbancia constante para un determinado valor  $c_L$  igual para todas las muestras, independientemente del valor  $\text{H}_0$  de cada una), localizado para la serie en cuestión a 580  $\mu$ , permite referir todos los valores  $\bar{E}$  que se

obtengan al mismo valor límite  $\bar{E}_{\text{teor.}}^{580}$  (ausencia de precipitación), permitiendo así realizar la estimación cuantitativa del valor de la solubilidad para el punto isoeléctrico. El valor  $\bar{E}_{\text{teor.}}^{580}$  se estableció procediendo a preparar simultáneamente varias soluciones  $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$  (que no dan lugar a precipitaciones) con acideces comprendidas entre los límites  $-0,4 \pm H_0 \pm -3,5$ . Al cabo de ocho días se buscó cuidadosamente la longitud de onda para la que todas las soluciones dieron prácticamente el mismo valor de absorbancia  $\bar{E}_{\text{teor.}}$  (punto isosbético) procediendo, acto seguido, a medir las absorbancias de los líquidos sobrenadantes de todas las muestras correspondientes a las dos series de precipitación preparadas.

A la luz de los resultados obtenidos, consideramos al "paladiazó" como una betaína típica, debido al carácter fuertemente ácido de sus grupos sulfónicos y a la presencia de dos grupos diazo, susceptibles de protonizarse adquiriendo cargas eléctricas reales positivas antes de que tenga lugar la neutralización de los grupos sulfónicos en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado. Así pues, los cambios de color observados a medida que crece la acidez del medio los suponemos debidos a las transiciones quinonhidrazónicas derivadas de la protonización de los dos grupos diazo y no a la neutralización de los grupos sulfónicos, que debe producirse posteriormente. En resumen, la especie molecular eléctricamente neutra, representada abreviadamente por  $(\text{H}_8\text{L})^0$  no se corresponde con la neutralización de los ocho grupos ácidos del paladiazó, sino que constituye un ión híbrido correspondiente a la neutralización de seis de los ocho grupos ácidos citados y a la protonización de los dos grupos diazo, pareciendo más conveniente representarla abreviadamente como corresponde a un ión híbrido, o anfoión, por la notación  $[\text{H}_8\text{L}]^{\pm}$ .

Los resultados obtenidos para la determinación del punto isoeléctrico se reproducen en la fig. 31, que muestra que tal punto (mínimo de solubilidad) se produce para  $H_0 = -1,55$ , ascendiendo la solubilidad cal-

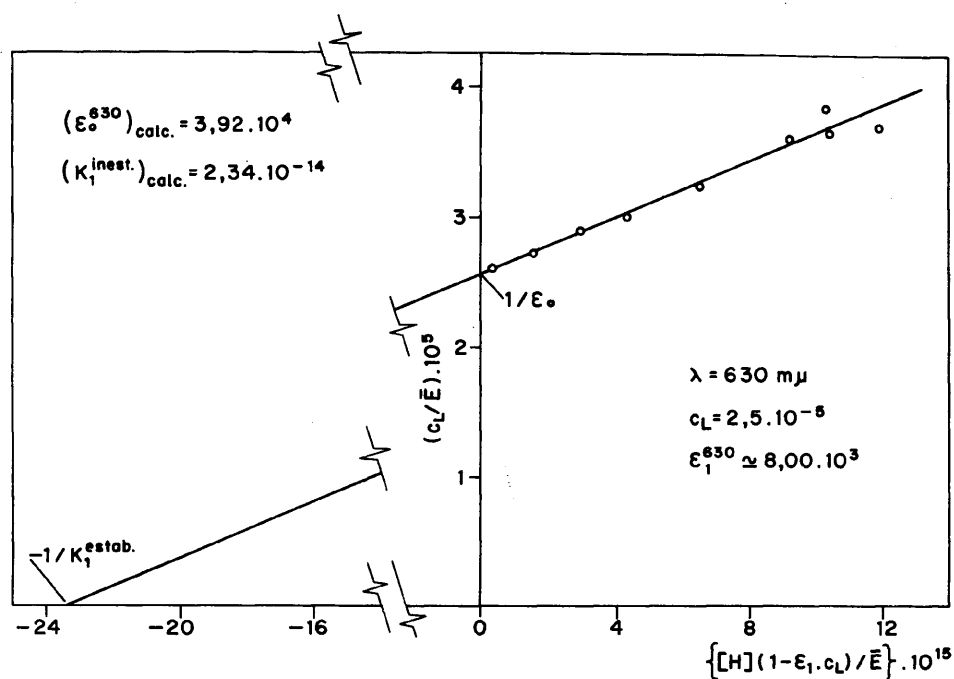


FIG. 30. — CALCULO GRAFICO DEL VALOR  $K_1$  DE INESTABILIDAD DEL "PALADIAZO".

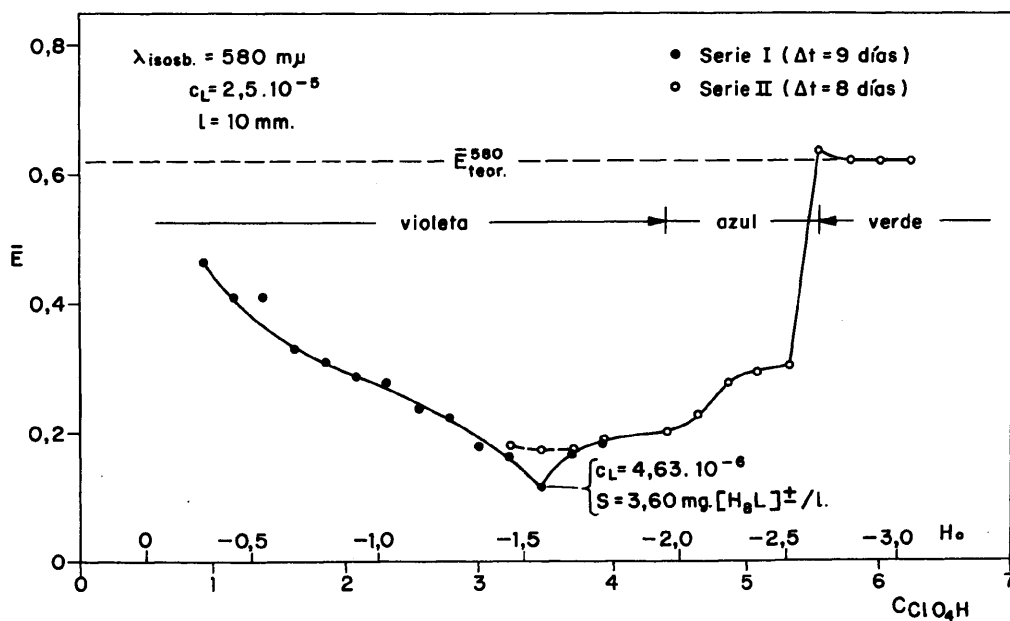


FIG. 31. — DETERMINACION DEL PUNTO ISOELECTRICO Y DE LA SOLUBILIDAD MINIMA DEL "PALADIAZO".

culada para el "paladiazó" en este punto a  $4,63 \cdot 10^{-6}M$  (3,60 mg "paladiazó"/l).

Aparto de su interés teórico, el establecimiento de tal punto presenta un interés práctico inmediato en relación con la síntesis del reactivo, pues permite realizar el proceso de purificación, por ~~re~~precipitaciones sucesivas del mismo, en condiciones de pérdidas mínimas si se establece una acidez para el medio precipitante aproximadamente 3,5M  $ClO_4H$ .

El valor hallado para el mínimo de solubilidad ( $S = 4,63 \cdot 10^{-6}M$ ), 2,7 veces inferior al valor  $1,25 \cdot 10^{-5}$  considerado hasta aquí como seguro a efectos de evitar la precipitación del reactivo, confirma las suposiciones realizadas anteriormente en relación con las propiedades coloidales del reactivo, tratándose probablemente todos los casos incluidos en la tabla XVIII de soluciones coloidales metastables, pese a la ausencia de precipitación real advertida en los casos más favorables durante largos períodos de observación.

La fig. 31 muestra que el mínimo de solubilidad se produce para las soluciones que muestran un color morado-brillante intenso, con tonalidades azuladas. Al aumentar la acidez hasta  $H_0 = -2$ , se produce un ligero incremento de la solubilidad, que se acentúa en la región  $-2 = H_0 \pm -2,5$  (soluciones de color azul) teniendo lugar a continuación de modo brusco la disolución cuantitativa del precipitado para  $H_0 \pm -2,6$  al tiempo que la solución adquiere simultáneamente un intenso color verde. En la fig. 31 puede apreciarse también claramente el carácter poco reproducible de la magnitud correspondiente al mínimo de solubilidad, juzgando por los diferentes valores obtenidos para el mismo en la zona de solapamiento del intervalo  $H_0$  de las dos series de soluciones preparadas. Parece interesante hacer constar que Pištěk y cols. (51) han intentado determinar la solubilidad del "arsenazo III" recurriendo a otros métodos experimentales, llegando a la conclusión de que tal reactivo ca-



roco de solubilidad "definida" como consecuencia del comportamiento semicoloidal del mismo.

Concluimos, en resumen, que la brusca discontinuidad observada inicialmente en el intervalo  $1 = \text{pH}$ ,  $H_0 \leq -3$  no es sino "ficticia", siguiendo la función  $\bar{E} = f(H_0, \lambda)$  un curso enteramente progresivo y reproducible en toda la escala de acidez comprendida entre  $H_0 = -7,4$  y  $H_- = 18,5$  (fig. 28), sin que se produzcan discontinuidades reales en tales funciones, atribuibles a fenómenos desconocidos, siempre y cuando se opere en las condiciones experimentales convenientes.

2.5.2 Características espectrofotométricas de la función  $\bar{E} = f(H_0, c_L, \lambda)$  en el sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ . Puntos isosbósticos, efectos cinéticos, fenómenos de decoloración o influencia de la concentración total del reactivo

El comportamiento del "paladiazó" en medio ácido perclórico se ha mostrado extraordinariamente interesante, aunque simultáneamente enormemente complejo, dada la cantidad de variables que intervienen en el sistema investigado, por no decir nada de las complicadas características intrínsecas al proceso de protonización completo del paladiazó en medio fuertemente ácido.

Este sistema experimenta notables cambios de color a medida que se incrementa la acidez del medio: La solución de "paladiazó", de color morado en medio neutro o débilmente ácido, mantiene su color, progresivamente más intenso y brillante, hasta un valor  $H_0 \approx -1,6$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  3,6M), adquiriendo entonces una tonalidad índigo hasta  $H_0 \approx -1,9$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  4,2M), que se transforma en azul en el intervalo comprendido hasta  $H_0 \approx -2,2$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  4,8M). A partir de esta acidez la solución se vuelve azul-verdosa y adquiere diversas tonalidades verdes hasta  $H_0 \approx -3,1$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  6,4M). Finalmente, para acideces crecientes que van hasta el límite superior de la escala de acidez investigada  $H_0 \approx -7,8$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M) se obtiene un bello color verde-esmeralda intenso. Todo esto por lo que se refiere a

soluciones de "paladiazó" recién preparadas, pues la experiencia acumulada ha demostrado que, según la concentración de reactivo empleada, se producen fenómenos de decoloración más o menos intensos en función del tiempo. Como ya se indicó anteriormente (2.5.1), las soluciones de "paladiazó" más concentradas que  $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$  originan precipitados con el tiempo, de características más o menos intensas según la acidez del medio, dentro del intervalo  $-0,5 \pm H_0 = -2,6$  ( $0,5-5,6M ClO_4H$ ), lo que obliga a mantenerse dentro de dicha concentración si se quiere llevar a cabo con garantía un estudio cuantitativo de las propiedades espectrofotométricas del sistema en función del tiempo.

Ya desde muy pronto pudo apreciarse que el sistema considerado presentaba dos propiedades del mayor interés: según la concentración total de "paladiazó" presente se producían fenómenos de decoloración general e importante con el tiempo, especialmente pronunciada en ciertas regiones de la escala de acidez investigada y, además, ensayos previos de dilución y acidulación de cualquiera de las soluciones coloreadas mostraron que se producían cambios de color de características perfectamente reversibles y reproducibles, lo que permitía prever la existencia de diversos equilibrios de protonización del reactivo.

En los casos más desfavorables de las condiciones experimentales ensayadas ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ;  $t = 40$  días) pudo observarse que la decoloración del sistema se traducía en un empaldecimiento progresivo y notable del color morado-brillante original en función de la acidez creciente del medio (fig. 33-I-III), originándose coloraciones lila muy débiles hasta un intervalo límite  $H_0 = -2,2$  al tiempo que el intervalo original de colores índigo y azul, antes referido, había desaparecido por completo. Las soluciones inicialmente verdosas del intervalo  $-2,2 \pm H_0 = -3,1$  habían experimentado grandes alteraciones originando colores comprendidos entre el gris-neutro y azulado débiles al cabo de este tiempo, mientras que, el intervalo  $-3,1 \pm H_0 = -3,8$ , originalmente de color ver-

do-esmeralda, había dado lugar a la formación de distintos tonos verdosos mucho más claros. Únicamente mantuvo sus propiedades de color originales la comparativamente reducida zona de acidez  $-4,5 \pm H_0 \pm -5,3$  conservándose el color verde-esmeralda obtenido en un principio. Sin embargo, para  $H_0 \pm -5,3$  se observó un intenso empalidecimiento de la solución originalmente verde-esmeralda, que adquirió un tinte verde-jabonoso muy claro al cabo de 40 días. Reexaminando esta serie de disoluciones al cabo de 6 meses pudo observarse que se habían producido variaciones auténticamente importantes. Así, en el intervalo  $-0,1 \pm H_0 \pm -1,45$  las soluciones se mostraron de color violeta progresivamente más débil a medida que aumentaba la acidez del medio; en el intervalo  $-1,5 \pm H_0 \pm -3,80$  las soluciones exhibieron débiles tonalidades comprendidas entre un rosa débil y un ligerísimo tinte amarillento, mostrándose las mismas prácticamente incoloras para los valores de acidez mayores; únicamente en el reducido intervalo  $-4,5 \pm H_0 \pm -5,25$  las soluciones retuvieron su color inicial verde-esmeralda, que se aclaró progresivamente a medida que la acidez del medio aumentaba hasta un valor  $H_0 = -6,5$ . Finalmente, para valores  $H_0 = -7,0$  las soluciones se mostraron prácticamente amarillas.

La repetición de este estudio incrementando la concentración de "paladiazó" hasta un valor  $1,625 \cdot 10^{-5}$  (fig. 33-IV), dentro del intervalo de acidez  $-2,8 \pm H_0 \pm -6,75$  (no se investigaron acideces menores debido a los aludidos fenómenos de precipitación que se producen), mostró la presencia de hechos similares a los antes referidos, si bien la cinética de decoloración fué mucho más lenta en este caso extendiéndose, además, considerablemente el intervalo de acidez en el que la solución mantiene mejor sus propiedades originales (color verde-esmeralda), pese a observarse también un pronunciado efecto hipocrómico general con el tiempo dentro de dicho intervalo.

En contraste con lo indicado para la serie de disoluciones de "paladiazó" más diluidas ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ), la serie más concentrada en reac-

tivo ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ ) no mostró signo alguno de experimentar el proceso de decoloración total aludido, según hemos podido inferir de su observación al cabo de los 6 meses referidos. Unicamente pudieron observarse apreciables diferencias en los tonos e intensidades de los colores verdes característicos de las mismas, dentro de distintos intervalos de la zona de acidez cubierta. No deja de resultar altamente sorprendente hasta qué extremo una variación relativamente pequeña en la concentración total del reactivo puede repercutir en el curso de los procesos cinéticos de decoloración estudiados.

Ante la imposibilidad de incluir todo el abundante material experimental de que se dispone, hemos creído oportuno hacer un extracto de las observaciones más importantes realizadas, procediendo a representar la función  $\bar{E} = f(H_0, \lambda, t)$  en la fig. 33 para los tres valores de la longitud de onda más significativos, 540 (I), 630 (II) y 665 (III)  $\mu$ . También en dicha figura (gráfica No. IV) hemos considerado oportuna la inclusión de los resultados obtenidos correspondientes a la serie ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ ), cuya evolución cinética ha sido estudiada a 665  $\mu$  dentro del intervalo de acidez de estabilidad (ausencia de precipitados) del "paladiazó" ( $-2,5 \leq H_0 \leq -7,25$ ).

El estudio comparativo de las figuras 33-I, 33-II y 33-III permite concluir que el proceso de decoloración de las diversas soluciones  $1,25 \cdot 10^{-5}$  M de "paladiazó" es mucho menos acusado a 540  $\mu$  que a cualquiera de las otras 2 longitudes de onda seleccionadas, que muestran arbitrarias y enormes variaciones cinéticas y de decrecimiento de la absorbancia con el tiempo. Incluso la fig. 33-I muestra que existe un intervalo de acidez de "mínima decoloración" alrededor del valor  $H_0 = -2,25$ , que muestra claramente la presencia de un punto isosbético cinético, donde la absorbancia no experimenta prácticamente ninguna modificación durante los primeros 20 días. El decrecimiento de la magnitud del proceso cinético de decoloración experimentado por el "paladiazó" a medida que crece

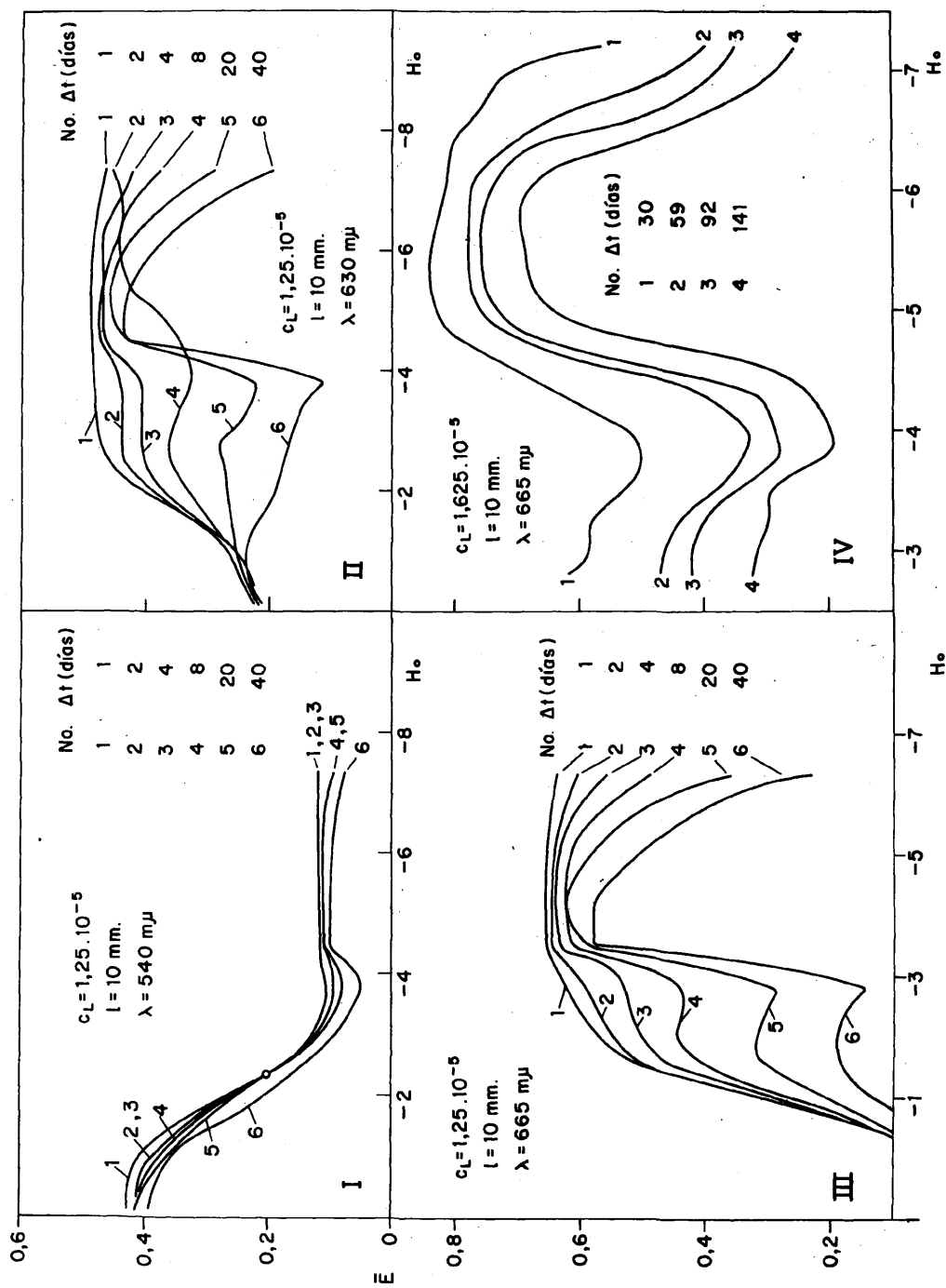


FIG. 33. — VARIACIONES CINÉTICAS DE LA FUNCIÓN  $\bar{E} = f(H_0, \lambda, c_L)$  DEL "PALADIAZO" EN MEDIO ACIDO PERCLORICO.

la concentración del mismo en medio perclórico, salta a la vista comparando las figs. 33-III y 33-IV. También puede observarse claramente cómo el incremento de la concentración total del reactivo se traduce en la obtención de una "plataforma" de estabilidad (soluciones de color verde-esmeralda intenso) considerablemente más amplia. La interpretación de este curioso fenómeno no resulta nada sencilla considerando las propiedades coloidales características del reactivo.

Lo expuesto basta para formarse una idea acerca de la complejidad que cabe esperar de la realización de un estudio sistemático del sistema considerado, enfocado especialmente con miras cuantitativas a efectos de intentar llevar a cabo la determinación de las constantes de inestabilidad de las diversas etapas de protonización del mismo.

Mediante la realización de series de experimentos previos, se pudo confirmar la validez, al menos de principio, de las conclusiones anticipadas por lo que hace a la presumible existencia de equilibrios protolíticos sencillos entre las diversas especies de protonización del paladiazó, a juzgar por los distintos puntos isosbéticos observados en el sistema objeto de estudio. Tales resultados se incluyen muy esquematizados en la tabla XIX que permite anticipar las siguientes generalizaciones:

a) A las 2 horas de preparar la serie de soluciones los espectros obtenidos no muestran puntos isosbéticos, lo que indica que el sistema se halla en período de plena evolución cinética de equilibrios.

b) Cuanto más diluída es la concentración total de "paladiazó", tanto más se retarda el establecimiento de equilibrios (aparición de puntos isosbéticos).

c) La progresiva aparición de nuevos puntos isosbéticos en función del tiempo transcurrido desde la preparación de las soluciones indica que se trata de un sistema complejo en el que coexisten varios equilibrios de características cinéticas distintas.

d) En todos los casos, dependiendo de los parámetros concentración total de reactivo y tiempo, se obtienen puntos isosbéticos diversos situados a longitudes de onda características y suficientemente reproducibles para distintos intervalos de acidez bien definidos, lo que permite anticipar la congruencia del sistema, así como la posibilidad de llevar a cabo un estudio cuantitativo del mismo, previa selección de las condiciones experimentales adecuadas, cuyo establecimiento solo resulta posible mediante la realización de un estudio experimental muy minucioso y reiterativo del sistema.

e) Resulta obvia la necesidad de extender el estudio cinético previo del sistema durante un período de tiempo suficientemente largo, con el fin de seleccionar los datos óptimos a los que poder aplicar un tratamiento cuantitativo de la máxima calidad compatible con las características del sistema.

f) El estudio completo del sistema solo es posible utilizando un valor  $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ , concentración que no resulta, sin embargo, la más indicada en relación con los complicados procesos cinéticos y de decoloración que se producen en el sistema.

g) Resulta entonces evidente la necesidad de seleccionar una gráfica "óptima" entresacada del estudio de todo el período de observación de la cinética del sistema, que representará un "compromiso" entre la preponderancia de los procesos cinéticos correspondientes a los equilibrios reversibles y entre la iniciación de los procesos irreversibles de decoloración, de características destructivas del colorante.

La consideración de los puntos reseñados motivó la realización de un estudio cinético sistemático y muy detallado referido al sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}-\text{H}_2\text{O}$  dentro del intervalo  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,5-11,6M, utilizando una serie de muestras en las que se mantuvo constante una concentración de "paladiazó" ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ). Se procedió al registro periódico de todos los espectros correspondientes a dicha serie en la región visible del

T A B L A    X I X

Estudio previo de los puntos isosbésticos que se originan en el sistema "paladiazó"-ClO<sub>4</sub>H-H<sub>2</sub>O.

Serie No.	c <sub>L</sub>	Tiempo (horas)	ΔH <sub>O</sub>	Puntos Isosbésticos (mμ)
1	2,5.10 <sup>-5</sup>	6-7	-1 ± H <sub>O</sub> = -1,7	467,5; 575
		.....	-2,4 ± H <sub>O</sub> = -3,5	467,5; 592,5
		30	-4,1 ± H <sub>O</sub> = -7,45	457,5; 540; 660
		54	-1,0 ± H <sub>O</sub> = -3,75	470
2	2,0.10 <sup>-5</sup>	2-3	-1,7 ± H <sub>O</sub> = -2,9	—
		4-5	-0,1 ± H <sub>O</sub> = -1,9	472,5
3	1,25.10 <sup>-5</sup>	4-5	-2,3 ± H <sub>O</sub> = -3,1	597,5
		.....	-0,7 ± H <sub>O</sub> = -1,8	580
		9-10	-2,3 ± H <sub>O</sub> = -3,1	597,5
		.....	-3,6 ± H <sub>O</sub> = -7,7	665
		.....	-0,7 ± H <sub>O</sub> = -1,4	467,5; 580
		48	-2,3 ± H <sub>O</sub> = -3,1	470; 600
			-3,1 ± H <sub>O</sub> = -7,7	642,5

espectro, duplicando monótonamente el intervalo de tiempo interpuesto entre dos series de medidas sucesivas, hasta que se advirtió el progreso de los fenómenos de decoloración en grado tal (empalidecimiento drástico de las soluciones, desaparición de la mayoría de los puntos isosbésticos), que se mostró inútil la continuación de la observación.

Los resultados obtenidos en la realización de esta investigación se resumen de manera esquemática en la tabla XX, que contiene todos los datos necesarios para llevar a cabo la interpretación de los procesos que tienen lugar en el sistema, permitiendo seleccionar la gráfica de



TABLA XX

Estudio sistemático de la variación de los puntos isosbéticos en el sistema  
 paladiazó-ClO H-H O en función de las cinéticas de equilibrio y decoloración  
 con el tiempo ( $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ;  $l = 10$  mm.)

Tiempo (hrs.)	H o	Puntos Isosbéticos (m $\mu$ )	Observaciones
24	-0,1 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,8 o	400; 450; 582,5	Para H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ -3 ya no tiene lugar ninguna variación en la banda de absorción principal (540 m $\mu$ ) observándose un paulatino desplazamiento batocromico del máximo secundario (630 m $\mu$ ) a partir de H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ -1,5 hasta 665 m $\mu$ para H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ -4,5.
	-2,5 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -3,8 o	465; 600	
	-4,4 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -7,3 o	450; 555	
48	-0,8 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,25 o	587,5	Se observa un importante efecto hipocromico en la región 630-660 m $\mu$ para la mayoría de las muestras de H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ -2. Para acidos inferiores, la región correspondiente a 540 m $\mu$ no varía prácticamente.
	-1,6 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -2,0 o	467; 5; 592,5	
	-2,5 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -3,8 o	467,5; 605; 640	
	-4,4 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -7,3 o	445; 555	
96	-0,9 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,7 o	387,5; 405; 462,5; 587,5	El espectro de conjunto obtenido se representa en la fig. 34. Esta cinética resulta la más congruente a efectos interpretativos, y parece constituir el momento óptimo de la competencia entre los procesos cinéticos que tienen lugar entre los distintos equilibrios y el proceso general de decoloración observado.
	-2,0 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -2,5 o	387,5; 405; 465; 597,5	
	-2,8 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -3,4 o	387,5; 405; 480; 605; 642,5	
	-4,5 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -6,3 o	555	
192	-0,1 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,4 o	595	Gran evolución cinética y de decoloración (desplazamientos batocromicos de p. isosbéticos y máximos de absorción; desaparición y falseamiento de p. isosbéticos, efectos hipocromicos y cambios espectrales acusados etc.).
	-4,5 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -6,3 o	545	
480	-0,1 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,6 o	605	
960	-0,3 $\rightarrow$ H $\leftarrow$ -1,4 o	647,5	Decoloración general muy importante. Probable descomposición del paladiazó.

conjunto "óptima", referente a la familia de espectros susceptible de ser empleada para el tratamiento cuantitativo del sistema.

El estudio detenido de la tabla XX permite realizar las siguientes conclusiones:

a) Durante los primeros días subsiguientes a la preparación de las soluciones se observa una rápida evolución cinética del sistema, consistente en la definición de un número creciente de puntos isosbéticos, que alcanza su mayor congruencia en el intervalo de tiempo comprendido entre las 48 y 96 horas.

b) A la definición óptima del cuadro cinético de conjunto del sistema sigue, dentro del citado período de tiempo, una fase de rápida evolución irreversible del sistema, que se traduce en una decoloración general más o menos intensa de todas las muestras de reactivo, obrándose simultáneamente una drástica reducción del número de puntos isosbéticos. Estos fenómenos se acentúan tanto más en función del tiempo, restando prácticamente todo interés a la continuación de la observación.

Como es natural, la ausencia de un período definido de "cinética estabilizada" en el sistema considerado, nos obliga a seleccionar de manera ciertamente más o menos arbitraria una "gráfica óptima", sobre la que poder basar la discusión e interpretación de los fenómenos más probables, que tienen lugar en el sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ . Tal gráfica representativa del "momento óptimo" de los procesos cinéticos, que tienen lugar como consecuencia del establecimiento de los diversos equilibrios protolíticos del sistema, que incluye los espectros de absorción en el visible de una gran parte de las soluciones preparadas, se reproduce en la fig. 34, cuyos aspectos fundamentales inmediatos han sido ordenados y discutidos en la citada tabla XX. El examen de esta figura permite comprender con facilidad la razón de los cambios de color que se operan en función de la acidez del sistema, que han sido descritos con detalle al comienzo del presente epígrafe. Tales cambios de color se de-

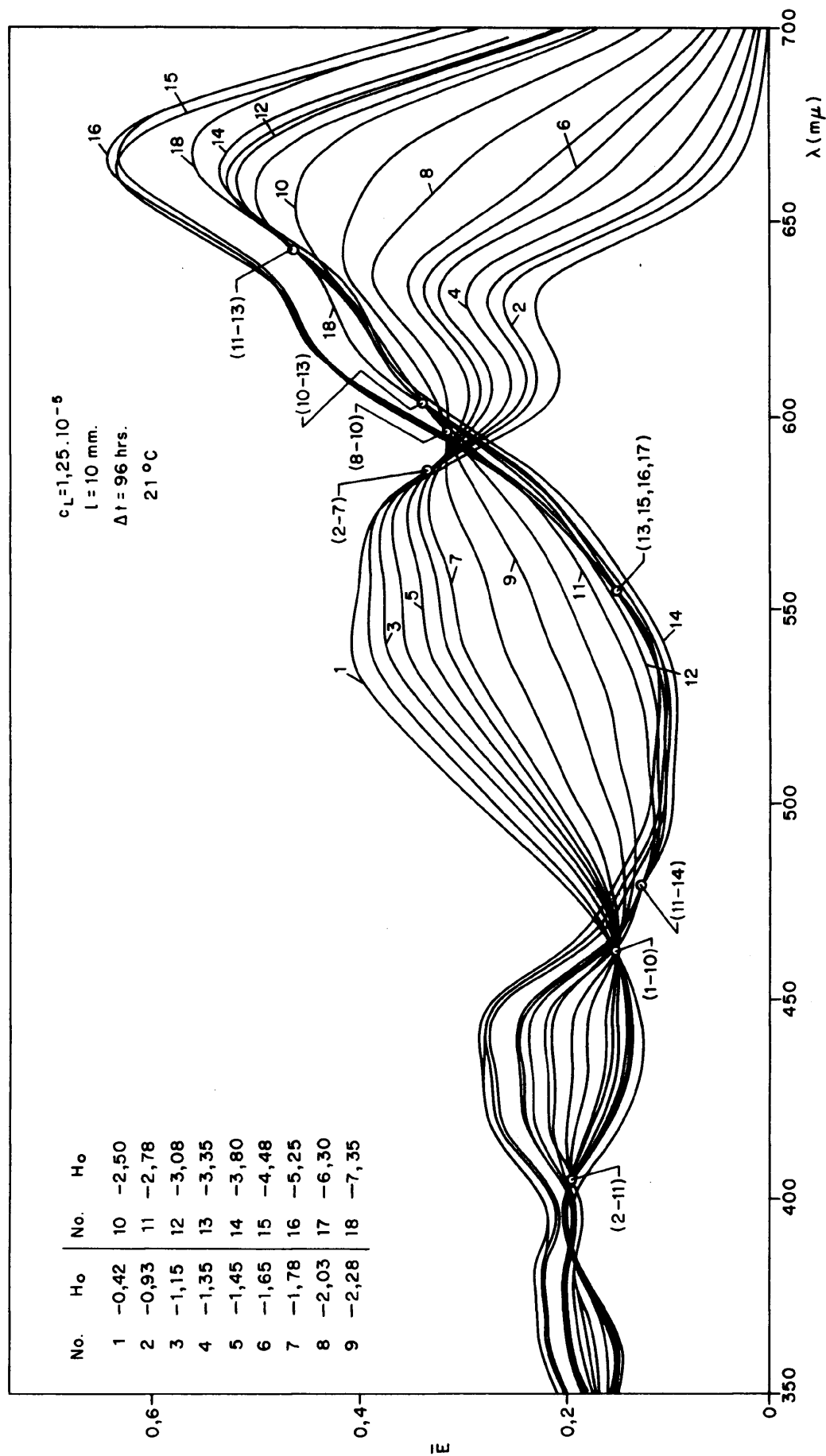


FIG. 34.— ESPECTROS DE ABSORCION DEL "PALADIAZO" EN MEDIO ACIDO PERCLORICO.

rivan de las modificaciones que experimentan las tres anchas bandas de absorción que presenta el reactivo en las regiones correspondientes al azul, al verde y al rojo claro. En el intervalo  $0 \geq H_0 \geq -2$  se produce un progresivo desplazamiento batocrómico del máximo principal desde 540 hasta 590 m $\mu$ , acompañado de un importante efecto hipocrómico, al tiempo que el máximo secundario localizado a 630 m $\mu$  se mantiene invariable en su localización hasta  $H_0 = -1,4$ , si bien su coeficiente de extinción molecular experimenta un continuo y apreciable efecto hipercrómico a medida que aumenta la acidez del medio, iniciándose un desplazamiento batocrómico para este máximo para valores de acidez mayores que el límite indicado. La absorción en la región azul del espectro es poco importante dentro de este intervalo de acidez (Nos. 1-7,  $\lambda_{max} = 395$  m $\mu$ ). Como consecuencia de estos fenómenos, las soluciones se nos presentan de color violáceo, progresivamente más azulado en función de la acidez, debido a la exclusión casi total del componente verde de la radiación luminosa. Para  $H_0 \geq -2$ , desaparece el máximo de absorción correspondiente al color verde, acompañándose tal fenómeno por un drástico decrecimiento de la absorbancia en tal región, al tiempo que el máximo secundario, originalmente localizado a 630 m $\mu$  experimenta notables efectos batocrómicos e hipercrómicos, mientras que la absorción en la región azul también aumenta notablemente (desaparición del máximo de absorción localizado a 395 m $\mu$  y aparición de un nuevo máximo de absorción a 440 m $\mu$ ). Como consecuencia de todo esto, la luz resulta filtrada ahora progresivamente en mayor proporción de sus componentes rojo y azul y las soluciones se nos presentan de color verde-intenso. Como es natural existen numerosas tonalidades de transición entre los colores fundamentales, apreciables sensorialmente, según indicamos anteriormente.

Si comparamos ahora los espectros de absorción de las figs. 10-III (Nos. I-III) y 34 (Nos. 2-6), no deja de resultar auténticamente sorprendente la obtención de formas espectrales del "paladiazó" muy semejantes,

tanto más cuanto que dichos espectros han sido obtenidos recurriendo al empleo de técnicas experimentales muy distintas y en condiciones de acidez del medio nada comparables. En cierto modo parece como si en el proceso de fijación realizada sobre resina aniónica, ésta se comportase como un medio solvocrómico "sui generis" de características polarizantes comparables a las propias de un medio perclórico de acidez comprendida entre los valores  $-0,93 \pm H_0 \leq -1,65$ .

Aún cuando carecemos totalmente de antecedentes bibliográficos referentes a la interpretación de las variaciones espectrales producidas en las soluciones de los bisdiazarsenazos en función de la variación de acidez del medio, intentaremos, no obstante, relacionar tales importantes alteraciones con los mecanismos de reacción más probables responsables de las mismas.

Los cambios espectrales límites que advertimos analizando la fig. 34 nos sugieren a primera vista ciertas semejanzas con los implicados por las interconversiones de Wallach (161), implicando la transformación reversible de los grupos azoxi en grupos diazo en diazoderivados aromáticos. Tal tipo de interconversión ha sido objeto de un detenido estudio por Chi-Sun-Hahn y Jaffé (162) en el caso concreto de oxiazobencenos o p- sustituidos operando en medio etanol  $-SO_4H_2$ . Las interconversiones entre los correspondientes derivados oxiazobencénicos o hidroxiazobencénicos observadas por dichos autores implican drásticas variaciones espectrales comparables a los hechos reproducidos en la fig. 34. Sin embargo, tal tipo de interconversión, que en nuestro caso podría presumirse que pudiera originarse por migración de los átomos de oxígeno fenólicos hacia los grupos diazo, no creemos que pueda producirse en el caso del "paladiaz", dado que tales interconversiones se ha visto (162) que tienen lugar de manera brusca y cuantitativa para valores de acidez del medio muy elevados (100%  $SO_4H_2$ ), sin que se observe signo alguno de que tal fenómeno se produzca en un medio tan ácido como el constituido por

$\text{SO}_4\text{H}_2$  90%. En contraste con este comportamiento fenomenológico, el "paladiazó" experimenta modificaciones continuas, perfectamente reversibles y de magnitud creciente a medida que se produce la variación paulatina de las características de acidez del medio, reflejadas por las variaciones manifestadas por los espectros de absorción del reactivo incluidos en la fig. 34. Así pues, puesto que ya en condiciones de baja acidez se producen variaciones espectrales significativas en el espectro de absorción del "paladiazó" nos parece lícito admitir que las mismas tengan su origen en una causa diferente que la derivada de una interconversión del tipo Wallach.

La fig. 34 muestra cómo para valores de acidez comprendidos en el intervalo  $-2,0 = \text{H}_0 \leq -3,80$  se produce un paulatino desplazamiento batocrómico del máximo de absorción principal desde 630 hasta 665  $\mu$ , acompañado por acentuados efectos hipercrómicos. Estos hechos pueden relacionarse con un decrecimiento de la diferencia de energía existente entre los estados fundamental y excitados de la molécula del "paladiazó", derivado de la oxaltación de los procesos electrónicos de mesomerismo y resonancia tautomérica entre las diversas estructuras posibles de la molécula (favorecidos por la acidez creciente del medio), que se traducen en una mayor estabilización de su estado excitado [responsable del desplazamiento espectral "rojo" , así como del efecto hipercrómico que se observa para el máximo de absorción de dicha banda, que es consecuencia de una mayor probabilidad de que tales transiciones se produzcan (54)]. En el intervalo de acidez  $-3,80 \leq \text{H}_0 \leq -5,25$  no tiene ya lugar desplazamiento batocrómico alguno, si bien los valores  $\lambda_{665}$  y  $\lambda_{440}$  (punto isobéstico a 555  $\mu$ ) experimentan notables efectos hipercrómicos. Finalmente, para valores  $\text{H}_0 > -5,25$ , se aprecian efectos hipocrómicos importantes para los valores  $\lambda_{665}$ , que no parecen reflejarse en efectos correspondientes a 440  $\mu$ . Resulta interesante fijarse en las variaciones espectrales implicadas por la desaparición de la banda de absorción a 395  $\mu$  para valores  $\text{H}_0 \geq -1,78$

produciéndose simultáneamente la aparición de una nueva banda de absorción, cuyo máximo se localiza a 440 m $\mu$ . El coeficiente de extinción molecular  $\epsilon_{440}$  experimenta un continuado crecimiento a medida que aumenta el valor  $H_0$ , apreciándose cierta brusquedad en sus variaciones para las parejas de soluciones que delimitan los intervalos de existencia de dos puntos isosbéticos sucesivos del sistema (405, 465, 480 y 555 m $\mu$ ), que consideramos directamente relacionados con las diversas etapas correspondientes a los equilibrios de protonización sucesiva.

El neto efecto hipercrómico observado exclusivamente a 440 m $\mu$  para valores  $H_0 = -3,80$  consideramos que pueda derivarse de un incremento del grado de conjugación molecular, como consecuencia de la protonización de los grupos  $-SO_3H$  del "paladiazó" (punto isosbético a 555 m $\mu$ ).

Resulta imposible en nuestro caso distinguir entre los efectos debidos únicamente a la variación de las propiedades físico-químicas (p.e., constante dieléctrica) del medio sobre la molécula del reactivo considerado y los derivados de las alteraciones químicas (equilibrios protolíticos) producidas en la misma como consecuencia del comportamiento ácido-base de dicho sistema. En general, los efectos producidos por la variable naturaleza del disolvente sobre las moléculas orgánicas, que también en el caso del "paladiazó" deben traducirse en determinadas variaciones espectrales, solamente pueden ponerse de manifiesto de manera inequívoca cuando las especies químicas en solución no resultan modificadas en grado apreciable por el disolvente (156). La situación se complica adicionalmente en nuestro caso concreto, como consecuencia de los equilibrios tautoméricos característicos del "paladiazó". De estos hechos se desprende, que los espectros reproducidos en la fig. 34 solamente nos indican los cambios macroscópicos globales experimentados por el sistema en función de la variación de la acidez del medio, resultando imposible diferenciar los aspectos individuales producidos por la conjugación de los numerosos factores que en el mismo intervienen.

Los espectros de absorción U.V. de las soluciones incluidas en la fig. 34 (no reproducidos) permiten asegurar que los procesos de protonización sucesiva del "paladiazó" no repercuten de manera apreciable sobre la región de absorción U.V. del reactivo. Para las soluciones de "paladiazó" de acideces comprendidas en el intervalo  $-2,80 \pm H_0 \pm -7,20$  hemos podido comprobar que existe un máximo de absorción claramente diferenciado en la región de las 230-235 m $\mu$ , cuyo coeficiente de extinción molecular es inferior al que dichas soluciones exhiben en la región espectral visible a 665 m $\mu$  ( $\epsilon_{665}/\epsilon_{230-235} \approx 2$ ). Sin embargo, los ya reforzados procesos de envejecimiento (decoloración), que experimentan dichas soluciones se traducen en ciertas diferencias espectrales dentro de la zona U.V. de unas soluciones a otras (p.e., aparición ocasional de un máximo de absorción secundario a 265 m $\mu$ ), resultando imposible por el momento establecer una correlación segura entre las diferencias espectrales observadas en función de  $H_0$  y del tiempo de envejecimiento transcurrido. Tampoco podemos asegurar si la aparición de la banda a 230-235 m $\mu$  se corresponde con un desplazamiento "azul" (165-169) de la banda de absorción del reactivo originalmente localizada a 305 m $\mu$  (fig. 7-II) o con un desplazamiento "rojo" de la banda de absorción que el mismo exhibe en solución acuosa a 220 m $\mu$  (fig. 7-II), estando relacionados ambos procesos con transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  debidas a las características de los enlaces de hidrógeno que pueden formarse entre pares electrónicos libres, presentes en algunos de los átomos que intervienen en la composición de la molécula del "paladiazó", con los protones del medio ácido.

Los hechos discutidos en relación con el estudio de la fig. 34 nos permiten asegurar que nos encontramos ante un sistema de equilibrios sucesivos, caracterizado por poseer especies protónicas complejas, cuyas propiedades espectrofotométricas pueden ser muy distintas. Tales especies se originan como consecuencia de la protonación creciente de la molécula del "paladiazó" a medida que crece la acidez del medio, derivada de una



captación protónica tanto por los dos grupos sulfónicos (de muy pequeña basicidad), como por los dos grupos diazo (de carácter fuertemente nucleofílico). Este esquema, sencillo en principio, resulta de muy difícil interpretación experimental ante la complejidad adicional derivada de las posibilidades implicadas por transiciones quinonhidrazónicas, mecanismos de prototropía, enlaces intramoleculares  $-O-H \cdots N \equiv N-$ , transiciones isoméricas cis-trans y fenómenos de excitación electrónica, tan características de los diazoderivados aromáticos.

El gradual e incesante desplazamiento batocrómico de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción principal, que se traslada con la acidez del medio desde 540 hasta 665 mμ permite anticipar la presencia de numerosas especies protolíticas de transición entre las formas límites  $[H_6L^{2-}]$  y  $[H_{10}L^{2+}]$ , cuya existencia postulamos, en el intervalo de acidez investigado.

La interpretación más probable, que damos al conjunto de observaciones inferidas de la fig. 34 la resumimos esquemáticamente en la tabla XXI, prescindiendo de consideraciones estructurales, así como de la asignación del orden de protonación sucesiva correspondiente a los cuatro grupos protonizables que todavía presenta el "paladiazó". Con el fin de destacar de manera más inmediata los hechos fundamentales, hemos creído oportuno subrayar en la tabla XXI los números correspondientes a las longitudes de onda de los puntos isosbésticos "específicos" de las progresivas transiciones.

Dadas las complicadas características cinéticas del sistema, no cabe descartar la posibilidad de que algunos de los numerosos puntos isosbésticos caracterizados sean más bien cinéticos que protolíticos.

T A B L A X X I

Interpretación de la gráfica óptima correspondiente a la función  $\bar{E} = f(H_O, \lambda, t, c_L)$  en el sistema "paladiazó"-  
 $ClO_4H-H_2O$  ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ;  $t = 96$  hrs.,  $0 \triangleq H_O \triangleq -7,4$ )

$\Delta H_O$	Puntos isobésticos	Equilibrio(s) probable(s)	Observaciones
$pH \triangleq 2$ $pH \triangleq 2$	425; 467; 587,5	$[H_6L]^{2-}$	Especie libre. Ausencia de p. isobéstico(s) específico(s)
$2) pH \triangleq H_O \triangleq -1,8$	387,5; 405; 462,5; <u>587,5</u>	$H_6L^{2-} \rightleftharpoons H_7L^-$	Se inicia la protonización de los grupos $-N = N^-$
$-1,8 \triangleq H_O \triangleq -2,0$	387,5; 405; 462,5	$[H_6L]^{2-} \rightleftharpoons [H_7L]^- \rightleftharpoons [H_8L]^0$	Ausencia de p. isobéstico(s) específico(s) (equilibrios entre más de dos especies)
$-2,0 \triangleq H_O \triangleq -2,5$ $-2,8 \triangleq H_O \triangleq -3,4$	387,5; 405; 462,5; 597 387,5; 405; <u>480</u> ; <u>605</u> ; <u>642,5</u>	$H_7L^- \rightleftharpoons H_8L$ $H_8L \rightleftharpoons H_9L^+$	Los p. isobésticos es pecíficos a 597 y 605 mu pueden ser cinéticos.
$-3,5 \triangleq H_O \triangleq -4,5$	387,5; 405	$[H_8L]^0 \rightleftharpoons [H_9L]^+ \rightleftharpoons [H_{10}L]^{2+}$	Ausencia de p. isobéstico(s) específico(s) (equilibrios entre más de dos especies)
$-4,5 \triangleq H_O \triangleq -6,3$	<u>555</u>	$H_9L^+ \rightleftharpoons H_{10}L^{2+}$	( <del>Probable</del> ) protonización completa de los grupos $-SO_3H$ )
$H_O \triangleq -6,3$	<u>605</u> (?), <u>642,5</u> (?)	$[H_{10}L]^{2+}$	Los p. isobésticos advertidos pueden ser "ficticios"

2.5.3 Estudio de la fijación del paladiazó sobre resinas de cam-  
=====4=  
bio iónico en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$   
=====4=

La gran complejidad de los fenómenos advertidos en el estudio hasta aquí referido del sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}$ - $\text{H}_2\text{O}$  nos indujo a realizar un estudio sobre las características de la fijación del reactivo sobre resinas orgánicas cambiadoras de iones, con el fin de intentar obtener una información complementaria y a ser posible más directa acerca de los intervalos de acidez donde predomina cada tipo de equilibrio, así como también acerca del signo de la carga de las especies iónicas del reactivo presentes en el intervalo de acidez  $0 \leq \text{H}_0 \leq -7,3$ .

Para este fin se dispuso una serie de pequeñas columnas de vidrio de 8 mm de diámetro y 80 mm de longitud, la mitad de las cuales se cargó con resina aniónica Dowex 21K, 50-100 mallas, mientras que, con el resto se hizo lo propio empleando resina catiónica Dowex 50W, 50-100 mallas. Se hincharon las resinas en agua y se procedió en todos los casos al acondicionamiento previo de las mismas utilizando 25 ml de una solución acuosa de  $\text{ClO}_4\text{H}$  de la misma concentración a utilizar en cada experimento particular de fijación de "paladiazó", que fué percolada a razón de 10-15 ml/hr. A continuación se pasaron 25 ml de solución  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  de "paladiazó" recién preparada en el medio perclórico conveniente, manteniendo constante la velocidad de flujo antes indicada. Seguidamente se realizó un ciclo de desplazamiento de la solución de fijación ocluída en el volumen intersticial de la columna de resina, procediendo al lavado de la misma con otros 25 ml de solución perclórica de concentración idéntica a la empleada en los ciclos previos de acondicionamiento y fijación. Después de percolar unos 10 ml de esta solución de arrastre, que constituye un volumen suficiente como para desplazar a la solución de colorante ocluída (el volumen muerto de cada columna ascendió a 4-5 ml), se colectó el líquido efluyente en un nuevo recipiente colector limpio, con

objeto de comprobar si salía perfectamente incoloro o si se producían "colas" de elución del colorante fijado. Por último, se llevó a cabo un lavado final de la columna empleando 50 ml de agua desionizada con el fin de comprobar si el cambio de medio se traducía en la elución de alguna fracción del colorante fijado -como consecuencia de la descomposición de alguna especie compleja protónica formada en el medio ácido particular de fijación- o en el "revolado" de algún hecho especial no observado previamente sobre el propio lecho de resina, ya que por ser ambas resinas de color ámbar claro resultaría muy fácil advertir cualquier mancha, estrato o zona coloreada de fijación que pueda originarse.

Se ensayó la fijación de numerosas muestras de "paladiazó", tanto sobre resina aniónica, como sobre catiónica, dentro del intervalo de acidez comprendido entre  $\text{pH} = 0,70$  hasta  $\text{H}_0 = -3,0$  ( $\text{ClO}_4\text{H } 6,2\text{M}$ ). Visualmente no pudo apreciarse fijación alguna en ningún caso, pues una vez desplazado el líquido intersticial de fijación no se observó ninguna mancha, estrato o zona coloreados. Sin embargo, en el intervalo de acidez  $-0,6 \pm \text{H}_0 \pm -0,9$  ( $1,5-2\text{M ClO}_4\text{H}$ ) no cabe la menor duda de que tiene lugar una ligera fijación, tanto sobre resinas aniónicas como catiónicas, ya que los líquidos efluyentes de los ciclos de desplazamiento de la solución intersticial mostraron persistentemente un color morado más o menos intenso, aunque perfectamente apreciable, una vez percolado el volumen de solución perclórica necesario para el arrastre completo de la solución de fijación ocluida. Al proceder a la realización del último ciclo con estas columnas, consistente en su lavado con 50 ml de agua desionizada, se obtuvo en todos los casos (ofluyentes de resinas tanto aniónicas como catiónicas) una primera fracción de solución efluente (5-15 ml) de intenso color morado, pudiendo observarse perfectamente en el caso de las resinas catiónicas cómo se producía el rápido arrastre de una zona coloreada. Las fracciones efluyentes coloreadas fueron más cortas ( $\approx 5$  ml) en el caso del lavado de las columnas de resina catiónica que en el caso de

las aniónicas (10-15 ml). Sin embargo, en todos los casos se produjo la elución cuantitativa por lavado con agua, de la pequeña porción de "paladiazó" fijada, juzgando por las fracciones sucesivas efluyentes, que se mostraron perfectamente transparentes e incoloras y por el aspecto amarillo-ámbar de las resinas, enteramente semejante a su color inicial. En todos los casos, concluido el ciclo completo de acondicionamiento previo, fijación, desplazamiento y lavado final, las resinas mostraron idéntico aspecto como antes de comenzar el ciclo, salvo para los casos de fijación en que se empleó una acidez  $H_0 \approx -2,9$  ( $ClO_4H = 6M$ ). En estas condiciones de acidez elevada, la resina aniónica se oscureció notablamente, adquiriendo un color uniforme pardo-rojizo intenso en el medio perclórico indicado, que se tornó ligeramente acaramelado al concluir el ciclo completo, a diferencia del color amarillo-ámbar propio de la resina aniónica de partida.

Los resultados obtenidos no guardan, aparentemente, ninguna relación con las hipótesis teóricas asumidas hasta el presente, referentes a las diversas especies protolíticas del "paladiazó", cuya existencia postulamos en el intervalo de acidez investigado, no encontrando para justificar los resultados experimentales obtenidos otra explicación que la derivada de la competencia de los iones hidrógeno y perclorato sobre los procesos de fijación de las especies protónicas del "paladiazó", portadoras de cargas reales (positivas o negativas según la acidez del medio), sobre ambos tipos de resinas. Esta hipótesis nos parece tanto más probable, cuanto mayor es la acidez del medio; sin embargo, no dejan de resultar sorprendentes los hechos observados en medio moderadamente ácido ( $0,25-1M ClO_4H$ ) referentes a la ligera fijación observada sobre ambos tipos de resinas, a pesar de que la concentración total de "paladiazó" ( $c_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ) resulta de un orden de magnitud despreciable frente a la concentración de iones  $H_3O^+$  y  $ClO_4^-$ .

Aparte de los procesos de competencia de fijación aludidos, pare-

ce oportuno indicar que hasta el presente está muy poco aclarada la naturaleza de los procesos de cambio iónico que tienen lugar en medios iónicos muy concentrados, donde el tratamiento termodinámico clásico de los electrolitos suele fallar por completo, por no decir nada de las propiedades físico-químicas características de las fases sólidas de los resيناتos, cuestión esta aún más oscura y de mayor complejidad de tratamiento teórico.

Para ilustrar aún más las dificultades interpretativas frente a las que podemos encontrarnos en el caso de la fijación de especies del "paladiazó" sobre resinas, en medios perclóricos progresivamente más concentrados, no estará de más hacer referencia a las curiosas observaciones realizadas por Kraus y cols. (105), consistentes en la fijación prácticamente cuantitativa de complejos inorgánicos negativamente cargados sobre resinas catiónicas, operando en medios salinos neutros muy concentrados, fijación que es despreciable en medios de fuerza iónica pequeña.

La inversión del signo del proceso de fijación iónica derivada del empleo de dichos medios iónicos concentrados es de tal magnitud, que la misma constituye un método de separación apropiado para llevar a cabo la fijación cuantitativa de las especies aniónicas sobre el cambiador catiónico, sin que tenga lugar simultáneamente ninguna fijación apreciable de las especies catiónicas sobre la resina. Este hecho, en abierta contradicción con lo que se acostumbra a considerar el comportamiento típico de los cambiadores iónicos, también lo hemos podido confirmar nosotros en el caso de la fijación de las especies protoplásmicas de un reactivo orgánico poliprótico, cual es el "paladiazó", pues hemos conseguido realizar una fijación muy intensa (no cuantitativa) de soluciones del mismo en medio 9-12M  $\text{ClO}_4\text{Na}$ , sobre resinas tanto catiónicas como aniónicas.

En el caso de la resina catiónica la elución del "paladiazó" se ha mostrado inmediata y cuantitativa al lavar la columna con agua desti-

lada, produciéndose un rápido arrastré del estrado de fijación, lo que indica claramente que se trata de un comportamiento relacionado exclusivamente con un "efecto del medio". Se intentó también la elución con  $\text{ClO}_4\text{Na}$  5-6M que no condujo sino a la obtención de resultados poco satisfactorios. En cambio, en el caso de la fijación sobre resina aniónica, la eficacia de elución se invierte claramente, pues la misma fué importante empleando una solución eluyente 5-6M  $\text{ClO}_4\text{Na}$  y nula con  $\text{H}_2\text{O}$ .

Finalmente, citaremos otro fenómeno curioso observado en relación con la elución del "paladiazó" fijado en medio acuoso sobre resinas aniónicas. Según se indicó anteriormente (1.4.10), la elución cuantitativa del "paladiazó", fijado con extraordinaria afinidad sobre una resina aniónica en medio acuoso (pH 4-5), no pudo conseguirse empleando  $\text{ClH}$  conc. ( $\text{H}_0 = -4,74$ ). Sin embargo, tal elución fué posible de modo rápido y cuantitativo recurriendo al empleo de soluciones perclóricas  $\approx 7\text{M}$  ( $\text{H}_0 \approx -3,45$ ).

Lo expuesto basta para formarse una idea acerca de la complejidad y características desorientadoras de los fenómenos operantes en medios iónicos concentrados sobre los procesos de cambio iónico. En consecuencia, los resultados de los experimentos realizados no se tomarán en consideración para la formulación de ninguna hipótesis fundamental referente a la cuestión que nos ocupa.

#### 2.5.4 Estudio de la fijación del "paladiazó" sobre gel de sílice en medio ácido perclórico

Como complemento interesante a los ensayos de cambio iónico descritos en el epígrafe precedente, pareció oportuno proceder al estudio de la fijación del paladiazó en medio perclórico sobre un cambiador inorgánico del tipo ácido débil, cual es el constituido por el gel de sílice. Dicho material ha sido utilizado frecuentemente en problemas relacionados con separaciones de isótopos radiactivos (106, 107), de iones y complejos inorgánicos (108-119), así como para la separación de formas ióni-

cas de bajo y elevado peso molecular (polímeros, coloides, etc.) (120-122) pudiendo afirmarse que es creciente el interés suscitado por el gel de sílice como cambiador inorgánico apropiado para la resolución de numerosos y complicados problemas prácticos de separación.

Antes de pasar a describir nuestros experimentos será conveniente indicar brevemente la complejidad del quimismo que el comportamiento del gel de sílice presenta. Según Ahrlund y cols. (108, 109), el gel de sílice constituye un cambiador inorgánico del tipo ácido débil, merced a sus grupos  $\text{-SiOH}$ . Kohlschütter y cols. (114, 124), concluyen que el complicado comportamiento del gel de sílice a efectos de sus propiedades de cambio o exclusión iónica dimana de los siguientes factores: posibilidad de reaccionar químicamente; posibilidad de formación de compuestos superficiales; posibilidad de formación de una nueva fase sólida; fenómenos de cambio iónico, de adsorción y, finalmente, procesos de distribución (cromatográficos) entre una fase estacionaria (líquido retenido por los poros del gel) y una fase móvil (líquido intersticial). Además, el gel de sílice presenta otra complicada e interesante propiedad derivada del así denominado "efecto de filtración", directamente relacionado con la diferente velocidad de migración que muestran los cationes, aniones y el propio medio disolvente al proceder a la percolación de una solución salina a través de un lecho de dicho material. La diferente velocidad de migración de los diversos componentes iónicos y del disolvente a través de los capilares del lecho cambiador da lugar a la obtención de soluciones efluyentes de composición variable y, en principio, impredecible en tanto no se establezca un régimen de equilibrio estacionario, caracterizado por la constancia de la composición química de las soluciones de alimentación y efluente. Tal efecto de filtración es función de un gran número de variables y tiene su origen, según Zharikov y cols. (125), en un mecanismo electrocinético, que se establece sobre la doble capa eléctrica que se forma en la interfase comprendida entre la superficie del cambiador y ca-



da solución iónica particular.

Como es natural, en la mayoría de los casos no resulta nada sencillo relacionar los hechos experimentales obtenidos con un mecanismo de reacción bien determinado del gel de sílice; por el contrario, son más bien contados los casos en los que se manifiesta unívocamente la influencia de un determinado mecanismo de reacción sobre todos los potencialmente posibles, lo que se traduce con frecuencia en una mayor o menor discordancia entre las previsiones teóricas y los resultados experimentales obtenidos, resultando en casos complicados sumamente difícil decidirse por una interpretación concreta y concluyente de los fenómenos involucrados por el proceso de percolación de una solución a través de tal tipo de cambiadores iónicos. Los aspectos fundamentales de las propiedades del gel de sílice como cambiador catiónico inorgánico, son tratados con detalle en una monografía recientemente aparecida (126).

#### 2.5.4.1 Características más notables de la fijación

Contrariamente a lo observado en el caso de los cambiadores iónicos orgánicos (2.5.3), la percolación de soluciones de "paladiazó" a través de un lecho de gel de sílice se tradujo en la aparición de una banda de fijación más o menos intensa y alargada, de color rosa débil en todos los casos (dentro del intervalo  $H_0$  para el que tiene lugar dicha fijación), independientemente del color propio de las soluciones alimentadoras utilizadas (violeta, índigo, azul, azul-verdoso, según el valor  $H_0$  del medio, cuestión esta ampliamente tratada en 2.5.2). A simple vista pudo advertirse netamente una fijación más o menos importante dentro del intervalo de acidez comprendido entre los límites  $pH = 5-0$  y  $0 \geq H_0 \geq -2,5$ .

Concluida la percolación de cada solución alimentadora particular, se procedió al desplazamiento del líquido intersticial empleando 25 ml de solución perclórica del mismo valor  $H_0$  que la solución empleada para la fijación, no habiéndose observado en ningún caso arrastre o elución

alguna del colorante fijado, una vez desplazado el líquido intersticial. Seguidamente se procedió al lavado de la columna con 50 ml de agua desionizada, obteniéndose idéntico resultado. Así pues, la mancha rosada de fijación se mostró muy fuertemente retenida en todos los casos.

Seguidamente se intentó la elución de la mancha de fijación empleando  $\text{ClO}_4\text{H}$  y  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . La elución con  $\text{ClO}_4\text{Na}$  resultó totalmente imposible empleando soluciones tan concentradas como  $\text{ClO}_4\text{Na}$  10-12M, mostrándose sistemáticamente la solución efluyente totalmente transparente e incolora. Sin embargo, en el caso de la elución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  9M se obtuvieron resultados muy interesantes, ya que se colocó una fracción muy pequeña (2-5 ml) de una solución de color rosa-débil, seguida por otra más extensa de color verde-oliva consiguiéndose, finalmente, la elución prácticamente cuantitativa de todo el colorante fijado mediante el empleo de 10-25 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M. Todo esto por lo que se refiere a la elución del colorante con  $\text{ClO}_4\text{H}$ , previo lavado de la columna de gel de sílice con 50 ml de agua destilada. En los casos en que se ensayó la elución del colorante con  $\text{ClO}_4\text{H}$  a continuación de la realización del ciclo de desplazamiento del líquido intersticial de fijación del paladiazó, solo se obtuvo la fracción de eluato de color "vordo", lo que ya de por sí prueba el carácter reversible de los equilibrios implicados, pues la "fracción rosa" aparece en las primeras porciones de eluato de la columna prelavada con agua, es decir que se halla presente únicamente en soluciones considerablemente menos ácidas que las correspondientes al eluato de color verde-oliva.

Estas hipótesis recibieron confirmación inmediata al proceder a la adición de suficiente cantidad de  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M al eluato "rosa", que viró inmediatamente a verde-oliva, mientras que, por dilución del eluato "verde-oliva" con agua se obtuvo también instantáneamente un color rosado pálido.

Ante la imposibilidad de conocer el valor de la concentración to-

tal de las especies presentes en el volumen de eluato colectado por elución de la mancha "rosa" de fijación con  $\text{ClO}_4\text{H}$ , se llevó a cabo un estudio espectrofotométrico de los procesos de interconversión que se producen entre las formas "rosa" y "verde-oliva", en función de la acidez del medio, operando en condiciones experimentales que permitan mantener constante el valor  $c_L$ . Para este fin se procedió a la percolación de 1 litro de solución  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{M}$  de "paladiazó" en medio ácido perclórico  $H_0 = -1,55$  preparada con 12 horas de anterioridad (el porcentaje de fijación de especies sobre el lecho de  $\text{SiO}_2$  es máximo en estas condiciones, según se describirá más adelante) a través de 4 columnas de las características ya indicadas (2.5.3) cargadas cada una con 8 ml de gel de sílice, previamente acondicionado por percolación de sendas fracciones de 25 ml de solución perclórica  $H_0 = -1,55$ . El proceso de percolación quedó concluido al cabo de 24-48 horas, según las columnas, y las soluciones efluyentes se colectaron conjuntamente y se volvieron a percolar a través de un lecho único de gel de sílice de las mismas características. Una vez desplazado el líquido intersticial empleando 25 ml de solución perclórica  $H_0 = -1,55$  para cada una de las 5 columnas utilizadas, pudo advertirse claramente la presencia de la característica mancha "rosada" de fijación en todas ellas, que no se presentó localizada en un estrato de fijación reducido, sino que se extendió prácticamente a través de todo el lecho de cada columna. Además, la fijación advertida sobre la última columna (de "reciclado" de las 4 soluciones efluyentes) indicó claramente que se había producido una "fuga de fijación" importante. Así pues, la "capacidad de cambio operante" o el poder de adsorción específico del gel de sílice por las especies "fijables" del "paladiazó" (según sea la naturaleza del proceso de fijación que se produzca) es muy reducida (se han precisado unos 40 ml de gel de sílice para conseguir la fijación de las especies "fijables" presentes en 10 mg de "paladiazó"). Una vez desplazado el líquido intersticial de las 4 primeras columnas, se procedió a la elución de las especies fijadas em-

pleando en cada caso 20 ml. de  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M, se colectaron los eluatos conjuntamente y se aforaron a 100 ml con  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M. La solución verde-oliva fuertemente coloreada, así obtenida, se utilizó como solución-madre para la preparación de 3 nuevas soluciones por dilución de la misma con  $\text{H}_2\text{O}$  en relación 1:1, 1:2 y 1:5. Seguidamente se procedió al registro de los espectros de absorción en el visible de las 4 soluciones, frente a sus correspondientes blancos de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (mismo valor  $H_0$  que las soluciones-problema). El mantenimiento de la constancia del producto  $c_L \cdot l$  se consiguió recurriendo al empleo de células espectrofotométricas de 5, 10, 20 y 50 mm de paso de luz, respectivamente, en función del factor de dilución empleado. Con objeto de observar si se producían variaciones en los estados de equilibrio establecidos inicialmente, se repitió el registro de los 4 espectros de absorción al cabo de 1, 2, 7, 15 y 30 días de la preparación de dichas soluciones.

En la fig. 35 se reproducen los espectros obtenidos de las 4 soluciones al cabo de 48 horas. El análisis de dicha figura no deja de presentar aspectos auténticamente curiosos e inesperados, si se comparan los espectros de absorción de la misma con los correspondientes (mismos valores  $H_0$ ) a las soluciones de "paladiazó" no tratadas con  $\text{SiO}_2$  (fig. 34). Los hechos experimentales más significativos observados, inferidos de la comparación de ambas figuras pueden resumirse en los siguientes puntos:

a) La elución de la mancha "rosa" de fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$ , empleando  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, se traduce en la obtención de una solución de color verde-oliva intenso (eluato "verde"; fig. 35, No. I), cuyo máximo de absorción se sitúa a 665  $\text{m}\mu$ , al igual que ocurre con las soluciones de "paladiazó" de partida (fig. 34, No. 18), apareciendo también un máximo de absorción secundario a 440  $\text{m}\mu$ . Así pues, para valores  $H_0$  elevados no parece existir ninguna diferencia apreciable entre los dos tipos de disoluciones de "paladiazó" considerados, como si el proceso de fijación sobre  $\text{SiO}_2$  no se tradujese en ninguna alteración importante de

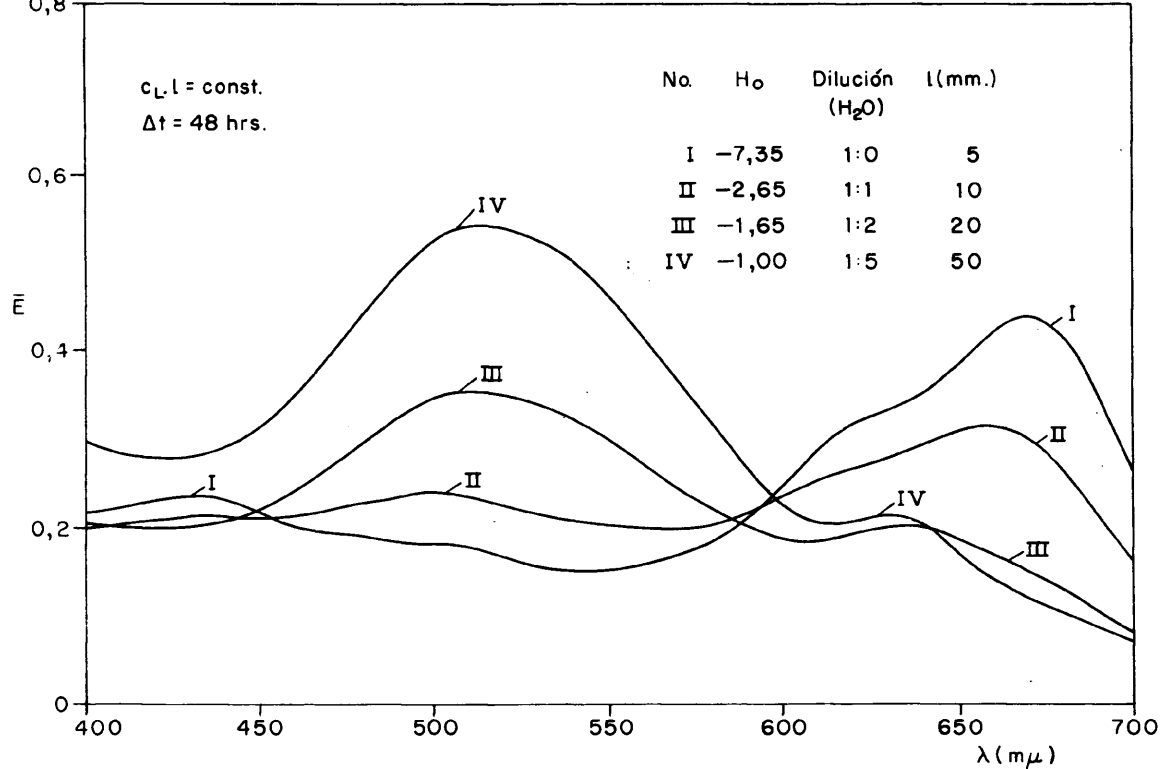


FIG.35. — ESPECTROS DE ABSORCION TÍPICOS DE LOS ELUATOS "ROSA" Y "VERDE" DE LA FRACCIÓN DE "PALADIAZO" FIJADA SOBRE GEL DE SILICE. INTERCONVERSIONES PROTOLÍTICAS ENTRE LAS ESPECIES PROTONICAS COMPLEJAS EN FUNCIÓN DE  $H_0$ .

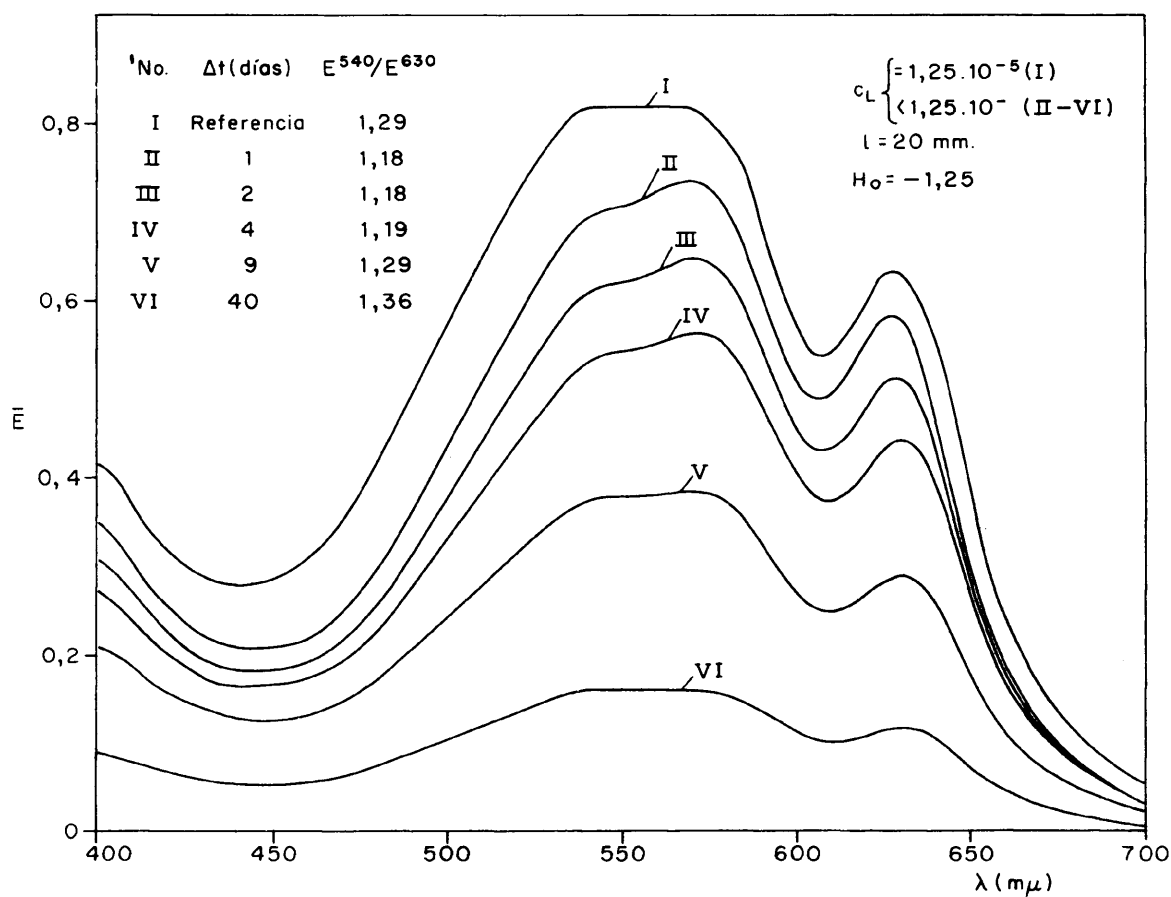


FIG. 36. — COMPROBACION DE LA REVERSIBILIDAD DE EQUILIBRIOS EN UNA SOLUCIÓN PERCLORICA DE "PALADIAZO" PERCOLADA A TRAVÉS DE GEL DE SILICE.

las propiedades características del sistema.

b) La dilución 1:1 con  $H_2O$  del eluato "verde" (fig. 35, No. II) muestra ya, sin embargo, la existencia de grandes diferencias entre las soluciones de "paladiazó" de partida (fig. 34, Nos. 10 y 11) y las obtenidas por elución y dilución del componente "rosa" fijado sobre  $SiO_2$ , ya que aparte de los efectos hipsocrómico-hipocrómico producidos por la dilución (claramente observables en ambos casos para el máximo de absorción principal) aparece para la solución eluida y diluida (No. II) un máximo de absorción secundario localizado a 500  $m\mu$ , que no se advierte en la fig. 34 para ninguna de las numerosas soluciones incluidas. La solución II mostró un color gris-verdoso característico, que no ha podido ser observado previamente para ninguna de las soluciones de "paladiazó" de partida, dentro del amplio intervalo de acidez investigado (fig. 34).

c) Por dilución progresiva de la solución de partida con  $H_2O$  en relaciones 1:2 y 1:5 (fig. 35, Nos. III y IV), se observa, (comparando sus espectros con los Nos. 6 y 2 de la fig. 34) que las características espectrofotométricas de reversibilidad del sistema " $ClO_4H-H_2O$ " se muestran muy distintas, según el tipo de soluciones de "paladiazó" de que se trate. En el caso de las soluciones eluidas, la dilución se ha traducido en un considerable efecto hipsocrómico-hipocrómico sobre el máximo de absorción principal (665  $m\mu$ ) del que se deriva la reaparición del máximo de absorción secundario característico del "paladiazó" a 625-630  $m\mu$ , si bien la banda de absorción correspondiente resulta muy poco pronunciada (fig. 35, Nos. III y IV) comparada con la correspondientes a las soluciones de "paladiazó" de partida (fig. 34, Nos. 6 y 2). Además, las soluciones de "paladiazó" obtenidas por dilución del eluato "verde" ca-rocen totalmente del máximo de absorción principal en la región de las 540-580  $m\mu$ , característico de las soluciones de "paladiazó" de partida en el mismo intervalo de acidez considerado. Finalmente, en la fig. 35 puede observarse cómo por dilución progresiva del eluato "verde" de "paladia-

zo" con  $H_2O$  tiene lugar un acusado efecto hipercrómico sobre la banda de absorción principal ( $\lambda_{\text{máx.}} = 510 \text{ m}\mu$ ), advirtiéndose claramente que tal efecto no va acompañado de efecto hipocrómico alguno correspondiente, a expensas de la banda de absorción secundaria (625-630  $\text{m}\mu$ ). Las soluciones diluidas del eluato "verde" consideradas muestran un color lila-débil (No. III), tanto más rosado (No. IV) cuanto mayor es el factor de dilución, lo que permite realizar la inequívoca identificación de las mismas con el eluato "rosa" aludido al comienzo del presente epígrafe.

d) Así como las soluciones "verdes" eluidas se han mostrado estables indefinidamente, lo mismo no puede decirse de las correspondientes a los eluatos "rosa", que dieron lugar a precipitaciones importantes al cabo de 3-4 semanas, separándose un producto de consistencia coposa y color pardo-rojizo, que ennegrece con el tiempo. La estabilidad de estas soluciones se ha visto que experimenta un drástico decrecimiento, así como una decoloración intensa, por calentamiento breve de las mismas a 70-90°C, pues en tal caso se produjeron precipitaciones masivas (líquidos sobrenadantes prácticamente incoloros; considerable mejora de las características de floculación del precipitado) al cabo ya de 1 semana para valores de acidez  $H_0 \leq -1,25$ , habiéndose iniciado las mismas a partir de las primeras 16-24 horas siguientes al calentamiento.

e) La ausencia de puntos isosbéticos advertida en la fig. 35 no permite concluir nada definitivo con respecto al posible número de especies presentes o a las características de reversibilidad de los equilibrios protolíticos del sistema, tanto por el escaso número de espectros de que se dispone dentro de un intervalo de acidez muy amplio, como por haber utilizado 4 cubetas espectrofotométricas (no contrastadas entre sí) de diferente paso de luz (5-50 mm).

f) La alcalinización de las soluciones "rosa" dá lugar a corrimientos batocrómicos del máximo de absorción principal (510  $\text{m}\mu$ ), produciéndose la desaparición total de la banda de absorción secundaria ( $\lambda_{\text{máx.}} = 625-630 \text{ m}\mu$ ), que queda englobada dentro de una nueva y única

banda de absorción (no reproducida en la fig. 35), cuyo máximo se ha desplazado desde 510 hasta 560  $\mu$  ( $H_{\text{—}} = 14,75$ ). Dichas soluciones alcalinas mostraron un característico color lila, más intenso que el propio de las soluciones ácidas de procedencia.

g) La fijación de los componentes del "paladiazó" responsables de la aparición de la mancha "rosa" sobre el lecho de  $\text{SiO}_2$ , se traduce en una drástica inestabilización de la solución de "paladiazó" efluente de la columna de  $\text{SiO}_2$ , produciéndose precipitaciones importantes en la misma a partir de los 4-5 días subsiguientes a la colocación de la solución de "paladiazó" percolada (en contraposición, las soluciones de "paladiazó" de las mismas características no percoladas a través de  $\text{SiO}_2$ , según se expuso anteriormente en 2.5.1, no muestran signo alguno de tender a precipitar en varios meses). El precipitado que se origina, de color azulado, exhibe propiedades anfóteras similares a las observadas para el precipitado obtenido a partir de soluciones de "paladiazó" ( $c_{\text{L}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ) no percoladas a través de  $\text{SiO}_2$  (2.5.1), ya que se ha podido observar la fácil redisolución del mismo, tanto por adición de  $\text{ClO}_4\text{H}$  como de  $\text{NaOH}$ . Sin embargo, la anteriormente citada región ácida de "inestabilidad" del "paladiazó" (2.5.1) resulta más amplia y más crítica en el caso de las soluciones de "paladiazó" "percoladas" que para las soluciones no percoladas (2.5.1) a través de  $\text{SiO}_2$ , pues se ha observado que la precipitación de "paladiazó" tiene lugar de manera muy rápida en las primeras horas si se procede a la neutralización de una solución alcalina "estable", obtenida por redisolución del precipitado originalmente formado en una solución de "paladiazó" efluente de un lecho de  $\text{SiO}_2$ .

h) El análisis de los espectros de absorción correspondientes a las soluciones empleadas para la obtención de la fig. 35, registradas a intervalos de tiempo variables dentro del período comprendido entre el momento de la preparación de dichas soluciones (por dilución del eluato



- 205 -

"verde", soln. I) y los 15 días siguientes, indica que solo se producen variaciones espectrales poco importantes, manifestando las 4 soluciones en cuestión una cierta tendencia general de decrecimiento de la absorbancia dentro de toda la zona espectral investigada. Tal tendencia resulta más acentuada en el caso de las soluciones "rosa" (III, IV) que de la "verde" (I) o "grisácea" (II), siendo precisamente tales soluciones "rosas" las que dan lugar a precipitaciones de copos compactos de color pardo-rojizo al cabo de 3-4 semanas.

i) El estudio de los espectros U.V. (no reproducido) de las soluciones obtenidas por elución ( $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M) - dilución ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de la mancha "rosa" del "paladiazó" fijada sobre  $\text{SiO}_2$  ha mostrado que: el eluato "verde" ( $H_0 = -7,35$ ) exhibe una ancha banda de absorción principal ( $\lambda_{\text{máx.}} = 297,5 \text{ m}\mu$ ), así como una secundaria poco pronunciada ( $\lambda_{\text{máx.}} = 255 \text{ m}\mu$ ); el eluato "gris-verdoso" ( $H_0 = -2,65$ ) carece de máximo de absorción en la región U.V.; el eluato "lila" ( $H_0 = -1,65$ ) muestra una sola banda de absorción bastante acusada ( $\lambda_{\text{máx.}} = 235 \text{ m}\mu$ ) y, finalmente, el eluato "rosa" ( $H_0 = -1,0$ ) muestra una banda de absorción máxima poco perceptible ( $\lambda_{\text{máx.}} = 227,5 \text{ m}\mu$ ). Según se indicó anteriormente (1.4.7., fig. 7-II), las soluciones acuosas ( $\text{pH} \approx 4$ ) de "paladiazó" muestran un máximo de absorción principal en la región U.V. a  $220 \text{ m}\mu$  y uno secundario a  $305 \text{ m}\mu$ .

La serie de complicados y curiosos fenómenos descritos en los puntos precedentes, permite asegurar que el proceso de percolación de soluciones de "paladiazó" a través de  $\text{SiO}_2$  se traduce en la fijación de algún componente isomérico o especie protolítica del reactivo, cuya contribución al valor de la concentración total del mismo de partida ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) representa un porcentaje relativamente bajo (las soluciones efluentes de la columna de  $\text{SiO}_2$  no solo no muestra síntoma alguno de decoloración extensiva, sino que incluso las variaciones producidas en la intensidad del color de las soluciones efluentes, como consecuencia del proceso de fijación, resultan inapreciables a simple vista).

La especie "rosa" responsable de la mancha de fijación que aparece sobre el lecho de  $\text{SiO}_2$  presenta, así pues, aspectos fundamentales sumamente característicos, que permiten diferenciarla muy fácilmente de las especies del "paladiazó" presentes como macroconstituyentes (color morado) en las soluciones alimentadoras o efluyentes de la columna de  $\text{SiO}_2$ , que por constituir el componente masivo de dichas soluciones puede suponerse que posean las características que hasta el presente lugar han sido descritas como específicas del paladiazó, sin diferenciar otros aspectos relacionados con su composición. Por elución de dicha mancha "rosa" con  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado se obtiene una solución muy enriquecida en los componentes presentes en menor proporción inicialmente en las soluciones de "paladiazó" de partida, que presentan las siguientes propiedades fundamentales:

a) El curso de su proceso de protonización en  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado se muestra enteramente análogo al propio del constituyente masivo (desplazamiento batocrómico, aunque hipocrómico de  $\lambda_{\text{máx.}}$  desde 510 a 665  $\text{m}\mu$ ).

b) Carencia absoluta de la banda de absorción, cuyo máximo se sitúa a 540-580  $\text{m}\mu$ , característica de las interconversiones protolíticas del componente masivo de las soluciones de "paladiazó", en función de la acidez del medio ( $\text{H}_0 \leq -2,03$ ).

c) Definición comparativamente muy poco acusada de la banda de absorción, cuyo máximo se localiza a 625-630  $\text{m}\mu$ , en relación con el mismo punto b).

d) Existencia de una banda de absorción principal característica, cuya contribución al espectro global de la solución ya se hace patente para valores  $\text{H}_0$  muy elevados, que muestra su máximo netamente localizado a 510  $\text{m}\mu$ , no observado en ningún caso para el componente masivo de las soluciones de "paladiazó" (fig. 34).

e) Si comparamos ahora las figs. 34 (soluciones de "paladiazó" de partida) y 35 (eluatos de la mancha "rosa" de fijación del "paladiazó" so-

bre  $\text{SiO}_2$ ) por lo que respecta a las relaciones entre las absorbancias correspondientes a sus máximos de absorción para los valores de acidez  $\text{H}_0 = -7,35$  y  $\text{H}_0 = -1,00$  se advierten claramente radicales diferencias en el comportamiento protolítico de las soluciones en cuestión, que presentan el máximo interés. Así, mientras que, para las soluciones de "paladiazó" de partida se obtiene un valor  $\bar{E}^{665}/\bar{E}^{545} = 1,44$ , en el caso de los eluatos "rosa" y "verde" (fig. 35, Nos. IV y I, respectivamente) se obtiene un valor  $\bar{E}^{510}/\bar{E}^{665} = 1,24$ , lo que indica que se ha producido una clara inversión de los órdenes de magnitud de los coeficientes de extinción molecular de las especies protolíticas correspondientes, probablemente, a distintos isómeros del "paladiazó". Este hecho curioso nos induce a relacionar las diferencias advertidas para los dos pares de soluciones consideradas con la presencia de porcentajes muy distintos de diferentes componentes estereo-isoméricos del "paladiazó", según el origen de cada solución particular (mezclas isoméricas de composición variable). Es muy probable que el diferente comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo exhibido por ambos tipos de disoluciones, a efectos de la reversibilidad y características de sus equilibrios protolíticos, se derive de consideraciones de tipo estructural (favorecimiento en grado variable de los procesos de protonización de los grupos diazo, en función tanto de la presencia de posibles impedimentos estéricos de un tipo de isómero geométrico a otro, como de la correspondiente variación del grado de conjugación molecular y extensión de los procesos de resonancia tautomérica condicionados por la intervención de dichos procesos de protonización, según lo permita la configuración geométrica de las estructuras moleculares resultantes).

f) Las especies protónicas isoméricas del "paladiazó" presentes en los eluatos de color "rosa" muestran propiedades coloidales (coagulación con el tiempo) y anfóteras (redisolución del precipitado coposo pardo-rojizo, tanto en medios más ácidos o más alcalinos que el medio ácido

en el seno del cual tiene lugar la precipitación), semejantes a las observadas para el componente masivo presente en las soluciones de "paladiazoz" de partida. Es de suponer que también las especies aquí consideradas exhiban estructuras moleculares híbridas para ciertos valores de acidez (anfoiones) semejantes a las ya tratadas (2.5.1) en relación con las soluciones de "paladiazoz" de partida, que al igual que aquéllas mostrarán también un punto isoeléctrico, que probablemente se producirá para un valor  $H_0$  diferente de -1,55 (2.5.1).

Los antecedentes bibliográficos referentes a la separación de isómeros de los "arsenazos" o "bisdiazarsenazos" recurriendo al empleo de adsorbentes inorgánicos de gran superficie específica son absolutamente inexistentes. No obstante, parece oportuno indicar que Zsigmondy (123) consiguió realizar la decoloración total de soluciones de fucsina por percolación de las mismas a través de un lecho de gel de sílice. Un antecedente interesante relativo al empleo de adsorbentes inorgánicos ( $Al_2O_3$ ) para la separación de mezclas de mono-, bis-, tris- y tetraquisazocolorantes en medios disolventes polares (agua, piridina) se debe a Ruggli y Jensen (170), resultando curioso advertir que las diferentes bandas o zonas de adsorción cromatográfica advertida por dichos autores para determinados colorantes "técnicos", las interpretan exclusivamente en términos de "impurezas" asociadas con el componente principal, esgrimiendo para ello razonamientos tan equívocos y discutibles actualmente como ... "los colorantes técnicos que no han sido purificados, dan lugar, en general, a varias zonas o filtrados al proceder a su análisis cromatográfico, debido, en parte, a la presencia de impurezas químicas de otro tipo..." ... "si se aísla el colorante de una zona de adsorción y se somete nuevamente a un proceso de adsorción cromatográfica sobre un lecho virgen de material adsorbente, el mismo se muestra como una especie única...". Evidentemente puede asegurarse de la lectura de estas líneas que dichos autores han debido confundir con harta frecuencia las especies

isoméricas de los azocolorantes por ellos investigados con "impurezas" presentes en los productos "técnicos" de partida.

Resulta curioso advertir, además, cómo estos autores relacionan el creciente número de bandas o zonas de adsorción que muestran los azocolorantes a medida que crece el número de grupos diazo de los mismos ... "cuanto mayor es el número de las operaciones implicadas por el proceso de obtención del colorante, tanto mayor es el número de zonas que se aprecian sobre el cromatograma (tetraquisazocolorantes !)...". Una vez más puede advertirse que el "prejuicio" de pureza "cromatográfica" (!) absorbe totalmente la atención de dichos autores (ignorancia total de las especies isoméricas cis-cis, cis-trans y trans-trans, tan características de los azo y poliazoderivados aromáticos). Sin embargo, poco tiempo después, Hartley (171, 172) consigue la separación cromatográfica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) del cis-azobenceno, resultando curioso reproducir su conclusión ... "muchos azocolorantes sometidos al análisis cromatográfico muestran un comportamiento drásticamente diferentes al implicado por la regla cromatográfica normal, según la cual cada compuesto puro no debería dar lugar sino a una sola zona de fijación..." (posible presencia de pequeñas cantidades de productos isoméricos en los colorantes técnicos más puros). A partir de entonces aparece un número creciente de publicaciones, relacionadas, en general, con la producción de isómeros cis- en derivados azobencénicos recurriendo al empleo de procesos fotoquímicos de irradiación adecuados aplicados a las soluciones isoméricas más estables (en general, especies trans) seguidos por la adsorción de las soluciones irradiadas (generalmente en medios líquidos poco polares) sobre materiales adsorbentes sólidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  generalmente). Las separaciones de isómeros geométricos sobre tales lechos tienen lugar, generalmente, "con sorprendente facilidad" (173). En la actualidad puede decirse que los métodos cromatográficos basados en el empleo de columnas cromatográficas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (174, 175) o de  $\text{SiO}_2$  (176,

177) constituyen métodos usuales para conseguir separaciones plenamente satisfactorias de isómeros geométricos cis-trans.

También resulta conveniente advertir que el empleo de los materiales cromatográficos referidos resulta sumamente apropiado para conseguir la separación de isómeros geométricos en complejos metálicos de coordinación, tanto inorgánicos (178-180) como orgánicos (181).

Para concluir con la descripción de las propiedades y aplicaciones potenciales del gel de sílice, considerado como un material cromatográfico sumamente versátil, aunque enormemente complejo, solo nos resta por tratar una serie de aspectos auténticamente curiosos del mismo, de la más palpitante actualidad, advertidos en fechas muy recientes por Leermakers y cols. (182-185). Dichos autores (182), sacando partido de la gran transparencia espectral que presentan frente a la radiación U.V. (en espesores del orden de 1 mm) las suspensiones de  $\text{SiO}_2$  en medios orgánicos poco polares, han observado que el gel de sílice activado contiene numerosos puntos protonizados de características sumamente polares, susceptibles de combinarse con los pares electrónicos libres que presentan numerosos compuestos orgánicos relativamente polares, dando lugar a la formación de enlaces de hidrógeno sumamente fuertes, según ponen de manifiesto los importantes desplazamientos espectrales advertidos por comparación de los espectros de absorción característicos del compuesto orgánico puro y en suspensión de  $\text{SiO}_2$ , resultando tales corrimientos espectrales muy similares, aunque considerablemente más acusados, en general, a los obtenidos por comparación de los espectros de absorción del compuesto en cuestión en medios de polaridad tan diferentes como los constituidos por ciclo-hexano y etanol, por ejemplo. Los corrimientos espectrales "azules" (hipsocrómicos) o "rojos" (batocrómicos) advertidos, que son función de la naturaleza energética de los estados moleculares fundamentales y excitados del compuesto investigado, así como de la variación de la polaridad del medio, son característicos de las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  (165-169) de-

rivadas de la excitación de un electrón no combinado, que participa en la formación de un enlace de hidrógeno (con el disolvente o con el  $\text{SiO}_2$ ). Como consecuencia de dicha exaltación del electrón a un estado excitado "antibonding" se produce la ruptura del enlace de hidrógeno, que no puede ser mantenido únicamente por el electrón restante, acompañándose tal proceso por la liberación de una cantidad de energía equivalente al desplazamiento espectral "azul" o "rojo" observado para el máximo de absorción del compuesto. Otros aspectos sumamente curiosos observados por los mismos autores en relación con las propiedades físico-químicas del  $\text{SiO}_2$  se refieren a considerables decrecimientos de los requerimientos cuánticos energéticos precisos para llevar a cabo la descomposición (por irradiación) de algunos azocompuestos (183), cuando tales procesos se realizan en presencia de  $\text{SiO}_2$  suspendido en medios orgánicos poco polares, así como al favorecimiento de los rendimientos isoméricos en reacciones cis-trans cuando se lleva a cabo la irradiación del isómero estable en presencia de una suspensión de  $\text{SiO}_2$  (184). Dichos autores concluyen (185), que la influencia del sustrato del gel de sílice sobre las reacciones fotoquímicas constituye actualmente un hecho irrefutable, precisándose disponer únicamente de un mayor volumen de hechos experimentales con objeto de poder aclarar suficientemente la naturaleza concreta de los procesos que tienen lugar sobre dicho sustrato y las diferentes especies moleculares investigadas. Lo dicho se aplica muy especialmente al caso de la " fijación" de los azocolorantes sobre la superficie del gel de sílice.

En nuestro caso concreto de la fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$ , no es de suponer que tenga lugar de modo apreciable ninguna de tales interacciones, que intuitivamente cabría relacionar con el corrimiento espectral "azul" observado ( $540 \rightarrow 510 \text{ m}\mu$ ), según que se trate de soluciones de "paladiazó" de partida o oluidas de una columna de  $\text{SiO}_2$ , a través de la cual se ha percolado previamente una disolución del reactivo. En

favor de tal aserto esgrimimos los siguientes razonamientos:

a) La naturaleza fuertemente polar del medio perclórico empleado no permite esperar que se manifieste ostensiblemente el propio carácter polar del gel de sílice.

b) Los espectros de absorción obtenidos (fig. 35) corresponden a soluciones eluidas de la mancha de fijación sobre  $\text{SiO}_2$  (no obtenidos en el seno de una suspensión de  $\text{SiO}_2$ ), siendo de suponer que de producirse tales fenómenos en la fijación, se restablecería la estructura electrónica responsable de la aparición del máximo de absorción a 540  $\text{m}\mu$ , una vez eluido el componente "rosa" fijado, lo que no constituye el caso.

c) Si el corrimiento espectral observado para las especies presentes en las soluciones eluidas de la columna de  $\text{SiO}_2$  se debiese exclusivamente a interacciones del tipo indicado (lo que no es probable suponer, dado que los líquidos efluyentes no contienen  $\text{SiO}_2$  en suspensión por haber sido autofiltrados previamente por el propio lecho de gel de sílice de la columna), la fijación de las especies del "paladiazó" presentes en los líquidos efluyentes de la fijación se produciría nuevamente y de manera indefinida cada vez que se procediese a la percolación de las mismas a través de nuevos lechos "vírgenes" de  $\text{SiO}_2$  dando lugar a la aparición de nuevas manchas "rosas". Que esto no constituye el caso ha sido comprobado reiteradamente recurriendo al "reciclado" de las soluciones efluyentes de "paladiazó" a través de nuevas columnas de  $\text{SiO}_2$ . De hecho, operando en condiciones experimentales favorables (suficiente cantidad de  $\text{SiO}_2$  en la columna manteniendo una velocidad de percolación adecuada) hemos podido observar que la fijación de especies "rosas" por percolación de una solución de "paladiazó" tiene lugar de modo enteramente cuantitativo en un solo ciclo de operación.

Las hipótesis hasta aquí realizadas, postulando que la percolación del "paladiazó" a través de un lecho de  $\text{SiO}_2$  se traduce en el enriquecimiento sobre el material adsorbente de un estercoisómero por



abundante en las soluciones de partida del reactivo, se sustancian más aún analizando ciertos aspectos reseñados en la bibliografía sobre productos, que aunque no del tipo de los arsenazos, exhiben ciertas semejanzas genéricas que permiten establecer algunas comparaciones sugestivas. Por un lado, Yeh y Jaffé (190) han conseguido obtener un precipitado de cristales amarillos de un perclorato por adición de  $\text{ClO}_4\text{H}$  70% sobre soluciones de trans-azobenceno en dioxano, mientras que, por otra parte, Gerson y cols. (191) parecen haber llegado a la obtención de resultados semejantes procediendo de modo análogo con el cisazobenceno, separándose en este último caso unos cristales de color anaranjado. Ambos precipitados de los isómeros del azobenceno en medio perclórico no dejan de recordar intuitivamente a los obtenidos por nosotros a partir de soluciones de "paladiazó" o de los eluatos que se obtienen por elución y dilución de los componentes del mismo que se fijan sobre  $\text{SiO}_2$ . Existen, sin embargo, diferencias fundamentales en cuanto a la naturaleza de tales precipitados en los casos de los azobencenos y del "paladiazó", derivadas en esencia del carácter anfótero del último, por lo que no consideramos que los precipitados de "paladiazó" constituyan "percloratos", sino que probablemente se trata de moléculas híbridas del reactivo (zwitteriones). Resulta, sin embargo, muy oportuno referir que el precipitado anaranjado de perclorato de cisazobenceno obtenido por Gerson y cols. se muestra inestable, incluso en la oscuridad, transformándose lentamente en la forma trans (estable) con el tiempo. El parecido de este fenómeno con el progresivo oscurecimiento que experimenta el precipitado coposo pardo-rojizo separado de las soluciones correspondientes a los eluatos "rosa" del "paladiazó" es innegable. Si la fijación parcial del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$  se debiese únicamente a la formación de un "perclorato" de la mezcla isomérica de partida, adsorbible sobre el gel de sílice, su elución de la columna, debería traducirse en la obtención de soluciones, que deberían mostrar por variación conveniente de las condiciones de acidez del medio, las mismas propiedades

espectrofotométricas de la solución de "paladiazó" de partida, lo que dista mucho de ser el caso, según se ha referido ya ampliamente. Por otra parte, si las precipitaciones de color pardo-rojizo se debiesen a la formación de un perclorato, resultaría sumamente difícil explicar su gran solubilidad en un medio perclórico más concentrado (efecto de ión común), salvo que se originasen especies complejas perclorato, lo que es muy poco probable. Frente a estas hipótesis muy poco verosímiles, las teorías que aducimos para explicar estos fenómenos, basadas en el carácter anfótero de la molécula híbrida no adolecen de ningún inconveniente de tipo fundamental. Un criterio adicional sumamente concluyente, explicativo de la diferente naturaleza de las especies que existen en las soluciones de partida de "paladiazó" o en los eluatos de los componentes que el mismo fija sobre  $\text{SiO}_2$ , se basa en la comparación de las relaciones  $\bar{E}^{665} / \bar{E}_{\text{máx.}}$  ( $\lambda_{\text{máx.}} = 540 \text{ m}\mu$  para las soluciones de partida y  $510 \text{ m}\mu$  para los eluatos "rosa") en las mismas condiciones de acidez del medio, según se refirió en lugar oportuno. Razonando de manera análoga a Schulze y cols. (191), creemos que el considerablemente menos acusado efecto hipercrómico a  $665 \text{ m}\mu$  que muestran los eluatos "verdes" comparados con las soluciones de "paladiazó" no tratadas con  $\text{SiO}_2$ , se debe a la presencia en las soluciones del primer tipo de una proporción considerablemente mayor de isómeros cis, que por razones directamente relacionadas con su apreciablemente menor coplanaridad frente a los trans (cuyo predominio postulamos en las soluciones de "paladiazó" de partida) experimentan una protonización mucho menos extensiva por sus grupos diazo (formación de ácidos conjugados) en medios perclóricos muy concentrados ( $\text{H}_0 \cong -7,35$ ). Un aspecto que evidentemente resta por dilucidar en toda su amplitud fundamental es el que se refiere a la "selectividad" de fijación que el gel de sílice parece mostrar por las especies cis del "paladiazó", excluyendo, en cambio, totalmente en tal proceso a las especies isoméricas pre-

219

sentes inicialmente en mayor proporción en las disoluciones de "paladiazó", que percolan a través del lecho de gel de sílice de manera cuantitativa, según muestran los resultados obtenidos procediendo al reciclado de las soluciones efluyentes a través de nuevos lechos vírgenes de gel de sílice. En todos los casos, el proceso de "reciclado" ha suministrado resultados de fijación sistemáticamente negativos, pues no ha podido apreciarse visualmente la menor tendencia a la formación de nuevas manchas "rosadas" sobre el lecho del material adsorbente. Como más adelante se describirá en detalle, la retención por el gel de sílice de las especies isoméricas de "paladiazó" presentes en menor proporción en las soluciones de partida, no se traduce en variaciones apreciables de las propiedades tanto espectrofotométricas como cinéticas, características de los procesos de interconversión protolítica correspondientes a las soluciones efluyentes de la columna de fijación, que mantienen casi en su totalidad las propiedades fundamentales exhibidas por las soluciones de "paladiazó" alimentadoras de la columna de gel de sílice, salvo por lo que se refiere a la estabilidad de las mismas con el tiempo, que resulta drásticamente disminuida, originándose masivas precipitaciones de color azulado al cabo de muy pocos días. Este hecho curioso, no resulta fácil de interpretar, suponiendo que su origen debe estar relacionado muy directamente con las propiedades coloidales y anfóteras propias del "paladiazó"

Finalmente, parece oportuno hacer constar que no hemos podido encontrar ningún antecedente bibliográfico referente a separaciones de componentes isoméricos geométricos, no solo de productos semejantes al grupo genéricamente denominado como "arsenazos", sino en general, recurriendo a la utilización del gel de sílice como material adsorbente en medios de una acidez tan elevada como los empleados por nosotros ( $H_0 = -1,55$ ;  $ClO_4H = 3,5M$ ). Los interesantes fenómenos hasta aquí relatados,

servirán de punto de partida para nuevas líneas de investigación, cuando se proceda a la realización de estudios similares con otros "arsenazos" y "bisdiazarsenazos", que pueden contribuir en gran manera al esclarecimiento de un gran número de cuestiones comunes a dichos reactivos, que actualmente pueden considerarse como de equívoca naturaleza y muy difícil interpretación.

#### 2.5.4.2 Estudio comparativo de las propiedades de las soluciones de "paladiazó" de fijación y efluyentes. Variación de la magnitud de la fijación sobre gel de sílice en función de la acidez del medio

Hemos procedido a estudiar la fijación de numerosas soluciones de "paladiazó" ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) sobre gel de sílice dentro del intervalo de acidez comprendido entre pH 0-5 y  $0 \leq H_0 \leq -5,25$  ( $0,25-9,3M ClO_4H$ ).

Se empleó para tal fin gel de sílice de 100 mallas, que se acondicionó lavándolo con  $ClH$  6M sobre un embudo de placa filtrante No. 4, hasta que el líquido efluente mostró reacción negativa de Fe (III) (test de sulfocianuro), procediendo a continuación a lavar el gel con agua destilada abundante hasta conseguir una solución efluente aproximadamente neutra. Seguidamente se procedió a la desecación del gel a  $100^\circ C$  en estufa, durante varias horas.

Con el  $SiO_2$  así obtenido, que mostró una superficie específica de  $607 m^2/gr^{**}$ , se cargaron varias columnas de características idénticas a las ya descritas (2.5.3), procediendo acto seguido al acondicionamiento previo de las mismas por percolación de 25 ml de una solución perclórica de la misma concentración que la del medio correspondiente a la muestra de paladiazó a fijar. A continuación, se percoló por gravedad la solución de "paladiazó" en cuestión (50 ml), proceso que se extendió por espacio de 12-24 hrs., según el estado de agregación del gel, procediendo a realizar en el mismo momento y poco antes de la conclusión de la percolación el registro espectrofotométrico de todo el espectro visible de la última

(\*\*) Determinada (método de adsorción de  $N_2$ ) por D. Antonio Alonso Folgueras, anteriormente citado.

mas fracciones, tanto de la solución efluente de la columna como de la solución alimentadora (la solución de fijación no se añadió directamente sobre el lecho de gel de sílice, sino que se vertió en un embudo de decantación conectado mediante un juego de bocas osmoriladas con la columna de gel de sílico, con objeto de evitar toda posible suspensión de material adsorbente en el seno de dicha solución, que, de producirse, podría dar lugar a errores espectrofotométricos considerables derivados del efecto Tyndall). De esta manera, juzgando por las variaciones espectrales advertidas por comparación de los espectros de absorción característicos de cada par de soluciones de "paladiazó" fijación-efluente (mismo valor  $H_0$ ), es posible inferir conclusiones, tanto sobre la magnitud del proceso de fijación resultante, como sobre los fenómenos más inmediatos que se producen como consecuencia de la eliminación de las especies de color "rosa", fijadas sobre  $SiO_2$ .

Antes de seguir adelante, convendrá indicar, que se han realizado dos series de ensayos procediendo a percolar soluciones de "paladiazó" en medio perclórico, recién preparadas (condiciones de cinética "inicial") y transcurridos cuatro días después de su preparación, ya que como se indicó anteriormente (2.5.2) este lapso de tiempo corresponde a las características "óptimas" de cinética de los diversos equilibrios del sistema. Con el fin de simplificar la exposición indicaremos que los resultados obtenidos percolando el sistema considerado en condiciones de cinética "inicial" y "óptima" han sido prácticamente los mismos, salvo por lo que se refiere a la magnitud de la fijación de las diversas soluciones sobre el gel de sílice, que se ha mostrado sistemáticamente algo superior en los ensayos realizados en condiciones de cinética "óptima". En lo que sigue, solamente se hará referencia a estos últimos, pues el conjunto de observaciones experimentales realizadas con ambas series es, por lo demás, cualitativamente idéntico.

- 210 -

La fijación, más o menos importante en cada caso, se tradujo en apreciables variaciones de los espectros de absorción de las soluciones efluyentes, comparadas con las correspondientes soluciones alimentadoras. En unos casos se obtuvo un espectro efluente que mostró una absorbancia sistemáticamente mayor o menor (caso más frecuente) que el propio de la solución alimentadora; otras veces se obtuvo una absorbancia menor para el espectro efluente solamente dentro de un determinado intervalo de longitudes de onda, permaneciendo prácticamente invariable el resto del espectro y, finalmente, en otros casos pudo apreciarse una considerable modificación de la forma del espectro efluente dentro de alguna banda de absorción característica, que en casos extremos llegó a suponer un importante desplazamiento batocrómico del máximo de absorción correspondiente a dicha banda. En la fig. 37 hemos procedido a reproducir algunos de los ejemplos representativos de las variaciones espectrales advertidas, diferenciándose mediante los subíndices f (= fijación) y e (= efluente) los espectros de absorción correspondientes a cada solución alimentadora, y efluente, respectivamente. La fig. 37-I se refiere al estudio de dos pares de soluciones de  $\text{pH} = 1,22$  ( $\text{I}_f$ ,  $\text{I}_e$ ) y acidez  $\text{H}_0 = -3,85$  ( $\text{II}_f$ ,  $\text{II}_e$ ). En el primer caso se observa, que ha tenido lugar una fijación importante de componentes isoméricos y/o de especies protolíticas del "paladiazó" (según se indicó anteriormente no está concluyentemente aclarado cual es el verdadero origen de la fijación), que absorben preferentemente en la región correspondiente al máximo de absorción principal del "paladiazó". El proceso de fijación se traduce en la obtención de una solución efluente, que ya no muestra el máximo principal a 540  $\mu$ , sino a 550  $\mu$ , acompañándose este ligero desplazamiento batocrómico por un considerable achatamiento de la banda principal de absorción. No deja de resultar sorprendente la inalterabilidad del valor  $E^{630}$ , que se observa para ambas soluciones, que conserva íntegramente las propiedades de la solución de fijación. Este hecho resulta difícil de interpretar a primera vista, pues

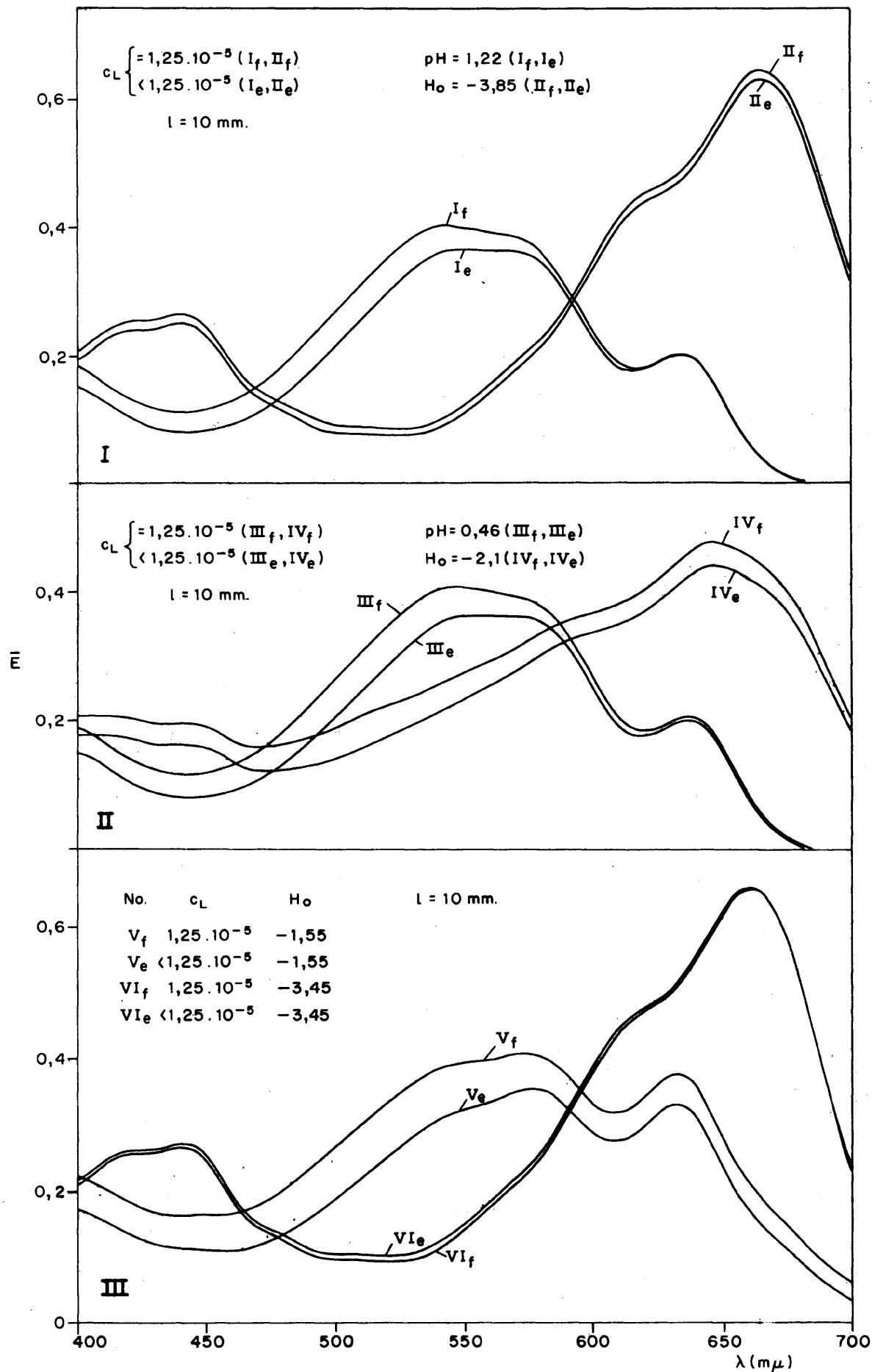


FIG. 37. — VARIACIONES ESPECTRALES DERIVADAS DE LA FIJACION PARCIAL DEL "PALADIAZO" SOBRE GEL DE SILICE EN FUNCION DE LA ACIDEZ DEL MEDIO PERCLORICO.

parece como si se tratase de una mezcla de, al menos dos, sustancias interdependientes, responsables cada una de la aparición de los dos máximos de absorción considerados. Sin embargo, considerando los hechos ya referidos a propósito de la reversibilidad de equilibrios en función de la acidez del medio, que muestran las dos fracciones "rosa" y "verde" eluidas de la columna, podemos asegurar que tal resultado ha de obedecer a otra causa, relacionada probablemente con una cinética muy lenta de restablecimiento de equilibrios. Tal cinética debe traducirse en una especie de congelamiento transitorio de los diversos equilibrios, pues al producirse la fijación selectiva de las especies que absorben preferentemente a 540 m $\mu$ , la concentración de las que lo hacen a 630 o más m $\mu$  no ha experimentado aparentemente variación alguna (mantenimiento del valor  $\overline{E}^{630}$  para ambas soluciones). Juzgando por los resultados obtenidos en otros muchos casos, todo parece indicar que esta gran "inercia" de restablecimiento de equilibrios constituye más bien un caso particular, que es función única y exclusivamente de unas condiciones de acidez del medio muy críticas, ya que experimentos semejantes realizados a pH 4,5; 0,93; 0,46 y 0,33 han evidenciado sistemáticamente que el decrecimiento de la absorbancia correspondiente a la banda de absorción principal del "paladiazó" (540-545 m $\mu$ ), derivado de su proceso de fijación sobre SiO<sub>2</sub>, va acompañado siempre por un decrecimiento correspondiente de la absorbancia de la banda de absorción secundaria (625  $\pm$  5 m $\mu$ ), si bien de magnitud menor. En cambio, la solución de "paladiazó" en medio H<sub>0</sub> = -3,85 (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ClO<sub>4</sub>H 7,5M) experimenta una fijación menor, aunque perfectamente apreciable, en toda la zona espectral visible, sin que se produzca ninguna modificación espectral especial. La fig. 37-II, que representa las variaciones producidas por percolación de soluciones de "paladiazó" en medios ácidos de pH = 0,46 y H<sub>0</sub> = -2,1 (ClO<sub>4</sub>H 4,6M), muestra la importante magnitud de la fijación del "paladiazó", que se produce en ambos casos sobre SiO<sub>2</sub>. La ya aludida inercia de restablecimiento de equilibrios se observa claramente comparando



los espectros  $\text{III}_f$  y  $\text{III}_o$  ( $\% \Delta E^{630} \ll \% \Delta E^{540}$ ).

Finalmente, en la fig. 37-III reproducimos dos casos extremos de fijación del "paladiazó" sobre gel de sílice, correspondientes a su fijación máxima ( $H_o = -1,55$ ; espectros  $V_f$  y  $V_o$ ) y a un caso típico de fijación despreciable ( $H_o = -3,45$ ; espectros  $VI_f$  y  $VI_o$ ). Los experimentos realizados para una acidez  $H_o = -1,55$ , confirman nuevamente los extremos discutidos en lo que precede, según se infiere de la consideración de los siguientes fenómenos advertidos:

a) La variación de absorbancia es más acusada en la banda de absorción principal (540 m $\mu$ ), mostrando su valor máximo precisamente a 510 m $\mu$  (máximo de absorción del componente presente en la fracción "rosa" fijada).

b) También es muy importante la variación de absorbancia que se observa en la región del máximo de absorción secundario a 630 m $\mu$  (notable favorecimiento de la cinética de interconversión de equilibrios reversibles en un medio perclórico suficientemente concentrado;  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,45M).

c) La fijación de una fracción de la concentración total de "paladiazó" percolada repercute claramente sobre toda la zona espectral visible, mostrando el espectro de la solución efluyente una absorbancia sistemáticamente menor (comprobación de la reversibilidad de equilibrios favorecida por una cinética de interconversión suficientemente rápida).

d) Resulta significativo que el valor de máxima fijación del paladiazó sobre gel de sílice se produzca precisamente para el valor  $H_o$  correspondiente al punto isoelectrico ( $H_o = -1,55$ ).

A partir de un cierto valor  $H_o$ , según muestran los espectros  $VI_f$  y  $VI_o$  ( $H_o = -3,45$ ), ya parece que no tiene lugar la fijación del "paladiazó" sobre el gel de sílice (visualmente la fijación del paladiazó solamente resulta perceptible dentro del intervalo de acidez comprendido entre

pH = 4 hasta  $H_0 \approx -3,0$ ), si bien se han observado con frecuencia aparentes anomalías consistentes en que la solución ofluyente muestra sistemáticamente una absorbancia ligeramente superior en toda la región espectral visible (especialmente en el intervalo 450-600 m $\mu$ ) a la propia de la solución alimentadora. Este fenómeno, que no es imputable a errores experimentales, se observa claramente comparando los espectros  $VI_f$  y  $VI_e$  de la fig. 37-III. Aunque la naturaleza de tal fenómeno resta por aclarar convincentamente, nos inclinamos a creer que el mismo obedece a un efecto electrocinético de filtración, típico del gel de sílice, derivado probablemente de la inversión del signo de la carga neta de que es portadora la molécula del colorante, como consecuencia del progreso de los equilibrios, en el sentido de favorecer la presencia de especies protolíticas positivas a medida que aumenta la acidez del medio.

El desplazamiento batocrómico más importante, producido como consecuencia de la percolación del "paladiazó" a través de  $SiO_2$ , lo ha mostrado una solución de acidez  $H_0 = -1$  (no incluida en la fig. 37), habiendo implicado dicho proceso el corrimiento batocrómico del máximo de absorción principal del "paladiazó" desde 540 hasta 570 m $\mu$ , en tanto que la posición del máximo de absorción secundario (630 m $\mu$ ) permaneció inalterada.

La comparación de las figs. 34 y 37 permite comprobar que el resultado neto derivado de la fijación del "paladiazó" sobre  $SiO_2$ , es equivalente al que se produce aumentando la acidez del medio, ya que a medida que crece el valor  $H_0$  se produce la deformación de la banda principal de absorción, que primariamente muestra un máximo notamente localizado a 540 m $\mu$ , que se deforma progresivamente (achatación) desplazándose, por último, hasta el valor 570 m $\mu$ . Considerando que, dadas las características de los experimentos realizados, puede excluirse la posibilidad de que el proceso de fijación haya podido dar lugar a variaciones apreciables de

los valores  $H_0$  particulares de cada solución de fijación empleada, los hechos observados permiten confirmar la presencia simultánea de varias especies protolíticas de características espectrales diferentes. Así, la fijación de las especies que dan lugar a la mancha "rosada" sobre la columna de  $SiO_2$  ( $\lambda_{m\acute{a}x.} = 510 \text{ m}\mu$ ) repercute directamente de dos maneras distintas sobre el espectro de absorción resultante, característico de la solución ofluyente:

a) Por un lado, se observa un considerable decrecimiento de la absorbancia de la solución ofluyente en la región espectral correspondiente al máximo de absorción principal (500-600  $m\mu$ ), derivado de la ausencia de las especies fijadas, repercutiendo tal variación en grado variable sobre el máximo de absorción secundario (630  $m\mu$ ), en función de las características de acidez del medio (cinéticas de interconversión de equilibrios muy variables).

b) Por otra parte, la eliminación de las especies del "paladiazó" fijadas sobre  $SiO_2$  actúa "revelando" la presencia de otras especies protolíticas superiores, no fijadas o fijadas en menor proporción sobre  $SiO_2$ , presentes inicialmente en determinada proporción (según el valor  $H_0$  particular) en equilibrio con las formas fijadas. La eliminación de las especies fijadas, junto con la lenta cinética de interconversión de equilibrios, se traduce en el "revelado" de dichas especies (variaciones sustanciales de los espectros de las soluciones efluyentes) por congelación momentánea (gran inercia cinética) de los procesos de restablecimiento de los diversos equilibrios, siendo el resultado notó obtenido enteramente equivalente, en apariencia, al que se produciría incrementando convenientemente el valor  $H_0$  de la solución de "paladiazó" de partida alimentadora de la columna de  $SiO_2$ .

En la fig. 38 hemos sistematizado los resultados de fijación obtenidos, procediendo a representar los porcentajes de fijación "aparente"

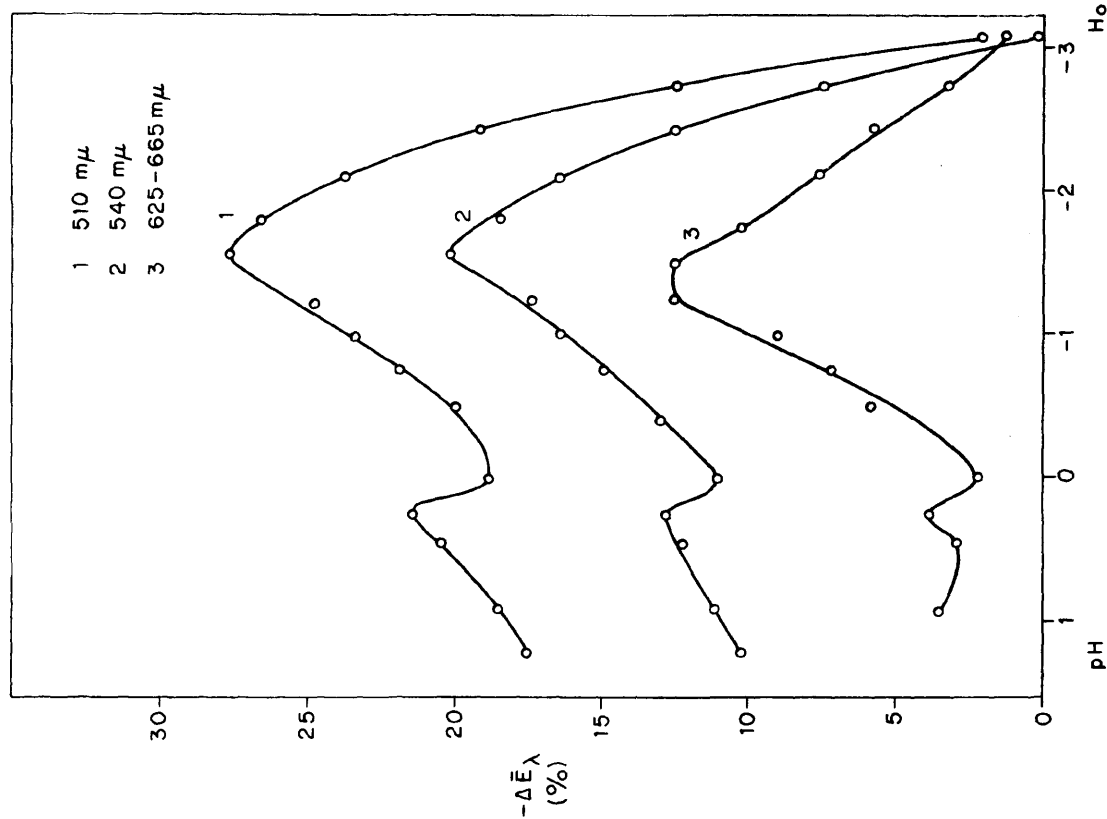


FIG. 38. — MAGNITUD DE LA FIJACION "APARENTE" DEL "PALADIAZO" SOBRE GEL DE SILICE EN FUNCION DE LA ACIDEZ DEL MEDIO PERCLORICO.

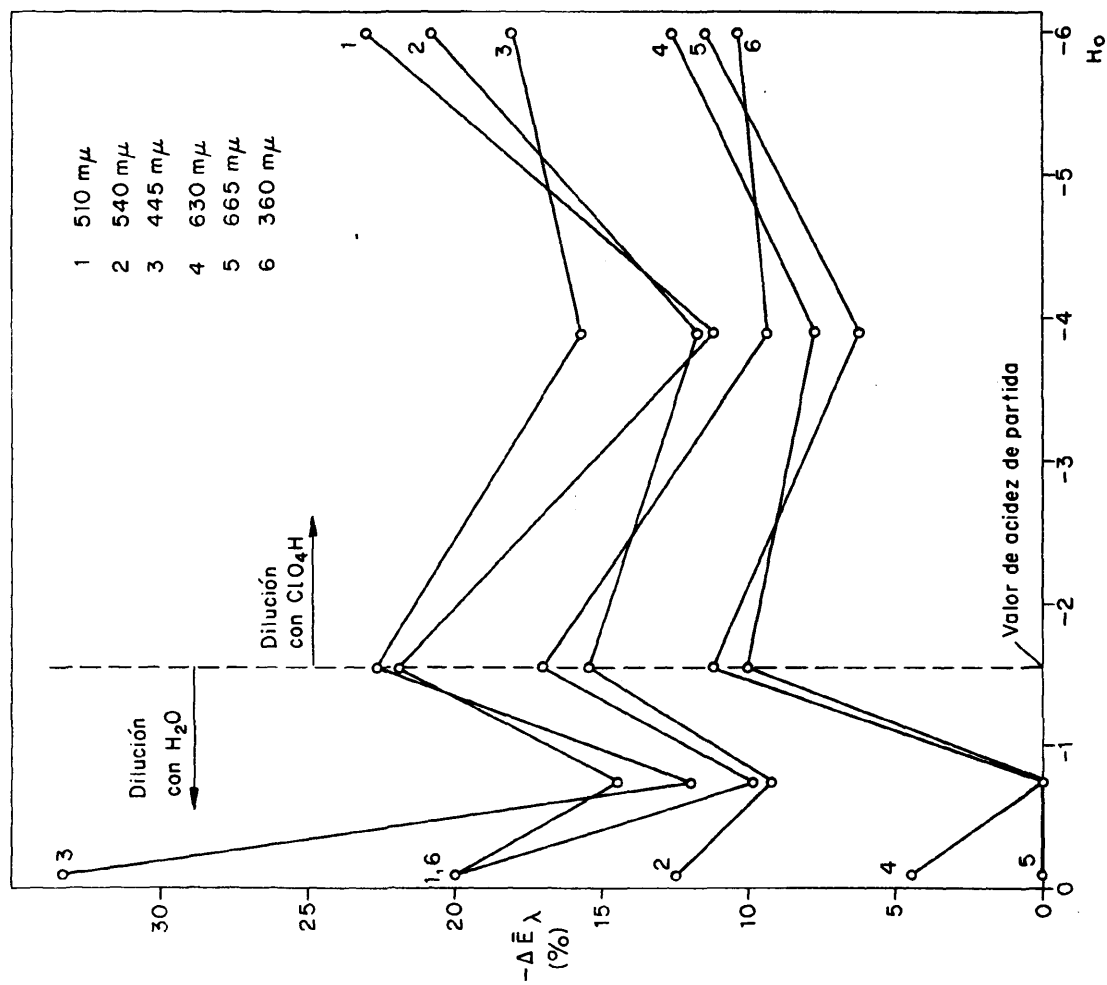


FIG. 39. — ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS VARIACIONES DE ABSORBANCIA EXPERIMENTADAS POR UNA PAREJA DE SOLUCIONES "FIJACION-EFLUYENTE" ( $SiO_2$  DE "PALADIAZO" ( $H_0 = -1.55$ )) EN FUNCION DE LAS VARIACIONES DE ACIDEZ DEL MEDIO DERIVADAS DE SU DILUCION CON  $H_2O$  Y  $ClO_4H$ .

(deducidos de la comparación cuantitativa de los distintos pares de espectros de las soluciones alimentación-efluente empleadas) en función del valor  $H_0$  del medio característico de la fijación. Dichos porcentajes de fijación, calculados para las longitudes de onda más características del espectro visible de absorción de dichas soluciones, no dejan de ser arbitrarios, dadas las complejas características del sistema. Sin embargo, la representación aludida permite formarse perfectamente una idea sobre la magnitud del proceso de fijación que tiene lugar en el sistema investigado, en función de la acidez del medio y de la longitud de onda. Los cálculos realizados se han basado en los espectros obtenidos con las últimas fracciones de eluato colectado en cada caso, con el fin de intentar trabajar en condiciones de funcionamiento del cambiador, que se aproximen lo más posible al régimen de percolación estacionario. En todos los casos, los espectros de las soluciones coloreadas se han registrado frente a soluciones perclóricas de la misma acidez que cada solución-problema particular. A las complicaciones propias de la técnica experimental empleada, se ha sumado en algunos casos la obtención de soluciones efluentes con cierta cantidad de materia en suspensión procedente del lecho de  $SiO_2$ , que puede repercutir en los errores espectrofotométricos correspondientes, derivados del efecto Tyndall. Sin embargo, el conjunto representado se muestra bastante congruente, señalándose claramente un máximo de fijación para una acidez  $H_0 \approx -1,6$  que coincide de manera sorprendente con la acidez correspondiente al punto isoelectrico del "paladiazó" (2.5.1). Resulta difícil pensar que tal coincidencia sea meramente casual, siendo lo más probable que el mecanismo de fijación del "paladiazó" sobre el gel de sílice esté directamente relacionado con las propiedades fisicoquímicas del mismo para tal valor de acidez. Como especie más probable responsable de tal fijación consideramos al ión anfótero  $(H_2L)^+$ , sobre cuya existencia y características de solubilidad ya se trató detalladamente en otro lugar (2.5.1). Esta suposición parece bastante proba-

ble, si se compara con lo que ocurre con la fijación del Zr(IV) sobre  $\text{SiO}_2$ , que según Starik (127) resulta máxima en medio nítrico concentrado, como consecuencia de la fijación preferente de complejos sin carga eléctrica real del tipo  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_n (\text{OH})_{4-n}]^0$ . Este resultado ha sido confirmado por Caletka y cols. (118), habiendo puesto en evidencia una vez más dichos autores la complejidad que presentan los fenómenos de fijación de especies iónicas sobre el gel de sílice, que puede tener lugar de acuerdo con varios mecanismos de reacción muy distintos, según las características de acidez del medio. Así pues, la idea simplificativa consistente en considerar al gel de sílice exclusivamente como un cambiador inorgánico convencional de tipo débilmente ácido (108, 109) resulta excesivamente inadecuada e inexacta.

Concluimos, en definitiva, que el máximo de fijación sobre  $\text{SiO}_2$  observado para el "paladiazó" en medio  $\text{H}_0 \approx -1,6$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  3,6M), debe tener su origen en un proceso típico de absorción molecular del anfoión o ión híbrido del "paladiazó"  $[\text{H}_8\text{L}]^{\pm}$ , directamente relacionado con la captura por el cambiador inorgánico de agrupaciones moleculares sin carga eléctrica real. Este resultado constituye un hecho sumamente orientador a efectos de la determinación de los valores  $K_7$ - $K_{10}$ , del "paladiazó", según se verá más adelante.

#### 2.5.4.3 Verificación de la reversibilidad de equilibrios en el sistema investigado

Como consecuencia del conjunto de fenómenos curiosos observados en la realización de este estudio, pareció oportuno, antes de darlo por concluido, intentar obtener alguna indicación experimental directa sobre dos aspectos tan fundamentales como son, en primer término, la verificación del restablecimiento de equilibrios en las soluciones efluyentes obtenidas por percolación de soluciones de "paladiazó", que han experimentado una fijación importante sobre  $\text{SiO}_2$  y, en segundo lugar, la verificación más concreta del fenómeno implicado por la gran inercia de interconver-

sión observada para los máximos de absorción principal y secundario del paladiazó (540 y 630 m $\mu$ ) en la región de pH próxima a 1,2.

El primer aspecto fué estudiado en diferentes intervalos de tiempo procediendo a registrar el espectro visible de una solución efluyente de "paladiazó" en medio perclórico  $H_0 = -1,25$ , con objeto de seguir el curso del proceso de restablecimiento del espectro de dicha solución, que, de producirse, debería evolucionar en el sentido de reproducir el espectro original de la solución de fijación utilizada. Tal estudio se resume en la fig. 36 refiriéndose el espectro I a la solución de "paladiazó" alimentadora de la columna en medio  $H_0 = -1,25$ . Los espectros II, III y IV corresponden a la solución efluyente, cuyo espectro se registró al cabo de 24, 48 y 96 horas de haberse colectado las últimas fracciones de dicha solución. Tales espectros muestran una cinética de decrecimiento general de la absorbancia muy rápida, si bien se mantienen íntegramente inalteradas tanto sus formas espectrales como el valor de las relaciones  $\bar{E}^{540} / \bar{E}^{630}$ . Las importantes variaciones espectrales producidas como consecuencia del proceso de fijación parcial del "paladiazó" sobre  $SiO_2$ , que han dado lugar a un importante desplazamiento batocrómico del máximo de absorción principal (30 m $\mu$ ), acompañado por un intenso efecto hipocrómico sobre la absorbancia en toda la región espectral visible, se aprecian muy claramente comparando el espectro I con cualquiera de los espectros II-IV. Si comparamos ahora los espectros II-IV de la fig. 36 con algunos de los correspondientes a las soluciones obtenidas por elución mediante  $ClO_4Na$  2,5M de "paladiazó" fijado sobre resina aniónica (fig. 10-III) o con algunos de los reproducidos en la fig. 23-II, referentes a las variaciones espectrales experimentadas por soluciones de "paladiazó" en relación con los experimentos cinéticos de termotropía realizados a baja temperatura, resulta obvio su gran parecido. Saltan a la vista las grandes dificultades interpretativas que la comparación de resultados tan semejantes presenta, obtenidos mediante el empleo de técnicas y condiciones experimentales tan distintas.

A pesar de su gran evolución cinética, los espectros II, III y IV nada prueban sobre la reversibilidad de equilibrios investigada, ya que tales variaciones se deben únicamente a un proceso de decoloración típico, muy rápido, sobre el que ya se trató ampliamente en otro lugar (2.5.2). Sin embargo, comparando la fig. 36 con las figs. 33-I y 33-II, concretamente por lo que se refiere al valor  $H_0 = -1,25$ , se observa inmediatamente cómo el proceso de fijación de la fracción "rosa" del "paladiazó" sobre el gel de sílice se traduce en una gran inestabilidad del sistema, de la que se deriva una cinética de decoloración mucho más rápida que en el caso de soluciones idénticas, no percoladas a través de  $SiO_2$  (en el primer caso se han observado decrecimientos del valor inicial de la absorbancia a 540 y 630  $m\mu$  del orden de un 23-24% en 4 días, mientras que, para soluciones de "paladiazó" no percoladas tal decrecimiento asciende solamente a un 6-8% en el mismo período de tiempo). Como consecuencia inmediata de tal inestabilización tiene lugar la ya aludida apreciable formación de precipitado, al cabo de pocos días, en abierto contraste con lo que ocurre con las mismas soluciones de "paladiazó" no percoladas a través de gel de sílice, en las que no se han observado precipitaciones, ni siquiera al cabo de varios meses. Como consecuencia de este resultado, el espectro V obtenido de dicha solución efluyente al cabo de nueve días de su colocación, corresponde a una solución filtrada, debiéndose, por tanto, el drástico decrecimiento general advertido en su absorbancia a la conjugación de los dos factores implicados por la evolución cinética de la solución y por la eliminación de una proporción apreciable del reactivo por filtración. Sin embargo, el espectro V ya se asemeja bastante más al espectro I que a los restantes. Esta tendencia la corrobora plenamente el espectro VI, obtenido de la citada solución al cabo de 40 días, que análogamente al espectro I de procedencia exhibe ya claramente una achatada banda de absorción en la región de las 540-570  $m\mu$ , habiendo desaparecido totalmente el efecto ba-



tocrómico advertido inicialmente como consecuencia del proceso de percolación ( $\lambda_{\text{máx.}} = 570 \text{ m}\mu$ , espectros II-IV). Como puede advertirse, el proceso de decoloración de la solución de "paladiazó" no ha dejado de progresar intonsamente durante todo el período de observación.

El mencionado fenómeno de precipitación advertido para esta solución, pudo observarse también de manera sistemática y con características similares para todas las soluciones de "paladiazó" percoladas a través de  $\text{SiO}_2$  dentro del intervalo de acidez comprendido entre  $-1 \geq \text{H}_0 \leq -1,8$  ( $\text{ClO}_4\text{H}$  2,3-4,0M), que corresponde precisamente al intervalo de máxima fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$ , en tanto que en las demás soluciones del intervalo de acidez investigado no pudo apreciarse tendencia alguna a precipitar. Así pues, queda suficientemente claro que la eliminación de las especies "rosas" del "paladiazó" que existen en dicho intervalo de acidez, por fijación de las mismas sobre  $\text{SiO}_2$ , se traduce, probablemente como consecuencia de la lenta cinética del proceso de interconversión de equilibrios, en una gran inestabilización del sistema de equilibrios protolíticos del reactivo, que repercute en una rápida precipitación del mismo, no observada para las soluciones de "paladiazó" de idénticas características, que no han sido percoladas a través de  $\text{SiO}_2$ .

Una confirmación adicional de la existencia del proceso de reversibilidad de equilibrios investigado se obtuvo procediendo a reciclar sucesivamente todas las soluciones efluyentes ( $\approx 200 \text{ ml}$  en total) de máxima fijación (intervalo de acidez  $-1 \geq \text{H}_0 \leq -1,8$ ) a través de un nuevo lecho virgen de  $\text{SiO}_2$ , previamente acondicionado con solución perclórica en la manera ya descrita. Cuando el reciclado se llevó a cabo al concluir el primer ciclo de fijación sobre  $\text{SiO}_2$  no se advirtió fijación alguna en ninguno de los casos investigados. Sin embargo, al repetir nuevamente dicha operación al cabo de 45 días, se pudo advertir inequívocamente la presencia de una tenue mancha rosada de fijación sobre el lecho

de  $\text{SiO}_2$ , una vez desplazado el volumen intersticial de solución de fijación con solución perclórica. Por elución de dicha mancha de fijación con  $\text{ClO}_4\text{H}$  se reprodujeron exactamente los mismos resultados anteriormente descritos (eluatos "rosa" y "verde"), quedando así plenamente confirmadas las hipótesis desarrolladas en relación con la discusión de la fig. 36.

2.5.4.4 Experimentos de dilución de soluciones de "paladiazó" de fijación y efluyentes ( $\text{SiO}_2$ ) con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Estudio espectrofotométrico de las características cinéticas y de reversibilidad de equilibrios en ambos sistemas

Pareció interesante llevar a cabo un estudio adicional, cuyo objeto lo constituyó el intentar obtener una información concreta sobre la repercusión inmediata del proceso de fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$  por lo que a la cinética de restablecimiento de los equilibrios protolíticos del sistema se refiere, procediendo para ello a variar convenientemente la acidez del medio correspondiente a sendos pares de soluciones de "paladiazó" no percoladas y percoladas a través de  $\text{SiO}_2$ . Con este fin se prepararon 75 ml de 3 soluciones de "paladiazó" ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) en medios perclóricos de acidez  $\text{H}_0$  -1,55; -2,45 y -5,25, que se dejaron en reposo por espacio de 4 días (condiciones de "cinética óptima"), previamente a su utilización. De estas soluciones se reservaron 25 ml para los ensayos directos de referencia (no percolados a través de  $\text{SiO}_2$ ), mientras que los 50 ml restantes de cada solución se pasaron a través de sendos lechos de  $\text{SiO}_2$  de las mismas características referidas al comienzo de este capítulo, previamente acondicionados en la manera descrita con soluciones perclóricas de los mismos valores  $\text{H}_0$  correspondientes a cada solución de fijación particular. Se descartó en todos los casos la primera fracción de 25 ml de solución efluente, colectando los últimos 25 ml efluyentes para la realización del estudio indicado.

Con cada una de las 6 soluciones de "paladiazó", así preparadas, se realizaron las siguientes operaciones: dilución 1:1 y 1:5 con agua

destilada; dilución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  11,6M en proporción 1:1 y 1:5. A continuación se procedió al registro completo del espectro visible de las 30 soluciones así obtenidas (medidas en cada caso frente a su correspondiente blanco de solución perclórica de la misma acidez), empleando cubetas de 10, 20 y 50 mm de paso de luz, según el factor de dilución de la solución original  $1,25 \cdot 10^{-5}\text{M}$  de "paladiazó" empleada, con el fin de obtener resultados directamente comparables. El registro de los espectros correspondientes a las 30 soluciones en cuestión no pudo llevarse a cabo en condiciones experimentales estrictamente idénticas, ya que tales medidas se realizaron, una vez frías y vueltas a aforar las soluciones preparadas por dilución, dentro de un intervalo de tiempo comprendido entre 0 y 4 horas a partir de dicho momento (tiempo implicado por la realización de las medidas experimentales correspondientes a cada una de las 3 series preparadas). Sin embargo, dadas las lentas características cinéticas del restablecimiento de equilibrios en el sistema, creemos que las diferencias de tiempo comprendidas entre el registro sucesivo de cada par de soluciones no son suficientes como para poder desvirtuar en grado apreciable la naturaleza de los fenómenos observados.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla XXII, habiéndose prestado especial atención a las variaciones experimentadas por los diferentes máximos de absorción y sus correspondientes absorbancias para cada pareja particular de espectros, correspondientes a soluciones obtenidas de las soluciones de partida de "paladiazó" (3 valores  $\text{H}_0$  indicados). "no percoladas y percoladas" a través de  $\text{SiO}_2$ . La interpretación de la tabla XXII se simplifica considerablemente prestando atención a los siguientes criterios sobre los que se ha basado su confección:

a) Las 3 soluciones de alimentación utilizadas para los ensayos de fijación sobre  $\text{SiO}_2$ , así como las correspondientes soluciones efluyentes obtenidas se designan en la tabla con las denominaciones FIJACION y EFLUYENTE, habiéndose reservado las denominaciones "fijación" y "efluen-

TABLA XXII.

Estudio de la reversibilidad de equilibrios en el sistema paladiazó-ClO H-H O por dilución con agua y ácido perclórico (11,6M) de  
soluciones alimentadoras ( $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) y efluentes de fijación del paladiazó sobre gel de sílice.

Nº	H <sub>0</sub>	Solución	Dilución	l (mm)	$\lambda_{max.}$ (m $\mu$ )	$\lambda'_{max.}$ (m $\mu$ )	$\lambda''_{max.}$ (m $\mu$ )	$\bar{E}$ $\lambda_{max.}$	$\bar{E}$ $\lambda'_{max.}$	$\bar{E}$ $\lambda''_{max.}$	Observaciones
1	-1,55	"FIJACION"	—	10	575	630	395	0,4075	0,370	0,2325	—
2	-1,55	"EFLUYENTE"	—	10	575	630	395	<u>0,360</u>	<u>0,333</u>	<u>0,1975</u>	(1, 2)
3	-0,75	"Fijación"	1:1(H O) 2	20	540 ---	630	395	0,4175 -----	0,246 -----	0,2075 -----	(I, II)
4	-0,75	"Efluyente"	1:1(H O) 2	20	545-570	630	395	<u>0,380</u>	0,244	<u>0,185</u>	(3, 4)
5	-0,13	"Fijación"	1:5(H O) 2	50	540	630	395	0,423 -----	0,220 -----	0,200 -----	(II)
6	-0,13	"Efluyente"	1:5(H O) 2	50	<u>545-565</u>	630	395	<u>0,370</u>	0,2125	<u>0,164</u>	(3, 4)
7	-3,9	"Fijación"	1:1(ClO H) 4	20	662,5 -----	445 ---	360-380 -----	0,683 -----	0,287 -----	0,2425 -----	(III)
8	-3,9	"Efluyente"	1:1(ClO H) 4	20	662,5	445	360	<u>0,635</u>	<u>0,240</u>	<u>0,217</u>	(1, 2)
9	-6,0	"Fijación"	1:5(ClO H) 4	50	665 ---	445	360-380	0,700 -----	0,280	0,2425	(IV)
10	-6,0	"Efluyente"	1:5(ClO H) 4	50	665	445	360	<u>0,620</u>	<u>0,2275</u>	<u>0,200</u>	(1, 2)
11	-2,45	"FIJACION"	—	10	655	445	380	0,560	0,245	0,2375	—
12	-2,45	"EFLUYENTE"	—	10	655	445	380	<u>0,535</u>	<u>0,225</u>	<u>0,215</u>	(2)
13	-1,2	"Fijación"	1:1(H O) 2	20	545-570 -----	630 ---	395 ---	0,390 -----	0,280 -----	0,210 -----	(V)
14	-1,2	"Efluyente"	1:1(H O) 2	20	<u>570</u>	630	395	<u>0,375</u>	<u>0,270</u>	<u>0,195</u>	(2, 5)
15	-0,35	"Fijación"	1:5(H O) 2	50	545 ---	630	395	0,410 -----	0,225 -----	0,200 -----	(I, II)
16	-0,35	"Efluyente"	1:5(H O) 2	50	545	630	395	<u>0,360</u>	<u>0,1975</u>	<u>0,160</u>	(1, 2)
17	-4,5	"Fijación"	1:1(ClO H) 4	20	665 ---	445 ---	360-380 -----	0,680 -----	0,280 -----	0,240 -----	(III)
18	-4,5	"Efluyente"	1:1(ClO H) 4	20	665	445	360-380	<u>0,665</u>	<u>0,260</u>	<u>0,220</u>	(1, 2)
19	-6,4	"Fijación"	1:5(ClO H) 4	50	667,5 -----	445	360-380	0,690 -----	0,285	0,240	(IV)
20	-6,4	"Efluyente"	1:5(ClO H) 4	50	667,5	445	360-380	<u>0,665</u>	<u>0,265</u>	<u>0,225</u>	(1, 2)
21	-5,25	"FIJACION"	—	10	665	445	360-380	0,725	0,2925	0,250	—
22	-5,25	"EFLUYENTE"	—	10	665	445	360-380	<u>0,705</u>	<u>0,2825</u>	<u>0,240</u>	(1, 2)
23	-2,15	"Fijación"	1:1(H O) 2	20	640 ---	380-410 -----	—	0,460 -----	0,230 -----	—	(VI)
24	-2,15	"Efluyente"	1:1(H O) 2	20	640	380-410	—	0,465	0,235	—	(1, 4)
25	-0,80	"Fijación"	1:5(H O) 2	50	545 ---	630 ---	395 ---	0,4025 -----	0,255 -----	0,2125 -----	(V)
26	-0,80	"Efluyente"	1:5(H O) 2	50	545	630	395	0,3975	0,250	0,210	(1, 4)
27	-6,55	"Fijación"	1:1(ClO H) 4	20	665 ---	445 ---	360-380 -----	0,715 -----	0,2925 -----	0,250 -----	(III)
28	-6,55	"Efluyente"	1:1(ClO H) 4	20	<u>667,5</u>	445	360-380	0,705	0,285	0,240	(4, 5)
29	-7,35	"Fijación"	1:5(ClO H) 4	50	665	445	360-380	0,660 -----	0,2675 -----	0,220 -----	(VII)
30	-7,35	"Efluyente"	1:5(ClO H) 4	50	<u>670</u>	445	360-380	<u>0,710</u>	<u>0,290</u>	<u>0,2425</u>	(6)

- (1) Se mantiene invariable la posición de todos los máximos de absorción en la solución efluyente.
  - (2) Se observa un apreciable decrecimiento de todos los valores  $\bar{E}_{\text{máx.}}$  de la solución efluyente.
  - (3) La fijación sobre  $\text{SiO}_2$  se traduce en un considerable achataamiento de la banda de absorción principal ( $540 \text{ m}\mu$ ) de la solución efluyente.
  - (4) La variación de absorbancia entre las soluciones de fijación y efluyente resulta muy pequeña o despreciable a alguna longitud de onda, mientras que, a otros valores  $\lambda_{\text{máx.}}$  tales diferencias resultan considerables.
  - (5) Se producen ligeros desplazamientos batocrómicos ( $2,5 - 5 \text{ m}\mu$ ) del máximo de absorción principal.
  - (6) La dilución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  se traduce en un desplazamiento batocrómico del máximo principal, acompañado por un considerable efecto hiperocrómico sobre todos los valores de absorbancia  $\bar{E}_{\text{máx.}}$ .
- .....
- (I) La dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  se traduce en un efecto hipocrómico sobre  $\lambda_{\text{máx.}}$ , permaneciendo invariable la posición de  $\lambda_{\text{máx.}}$  ( $630 \text{ m}\mu$ ).
  - (II) La dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  resulta en un efecto hiperocrómico sobre  $\bar{E}_{540}^{630}$  e hipocrómico sobre  $\bar{E}_{630}^{630}$ .
  - (III) La dilución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  da lugar a la desaparición de la banda de absorción principal de partida ( $540 \text{ m}\mu$ ) produciéndose, además, un importante desplazamiento batocrómico de la banda de absorción secundaria de partida ( $630 \text{ m}\mu$ ), que pasa a constituir la banda de absorción principal apareciendo un nuevo máximo de absorción secundario a  $445 \text{ m}\mu$ . Tales variaciones suelen ir acompañadas por la aparición de notables efectos hiperocrómicos sobre  $\bar{E}_{445}^{445}$  y  $\bar{E}_{660}^{660}$ .
  - (IV) La dilución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  provoca ligeros desplazamientos batocrómicos a una o más  $\lambda_{\text{máx.}}$ , acompañados de ligeros efectos hiperocrómicos sobre los valores de absorbancia correspondientes.
  - (V) La dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  se traduce en la aparición de intensos efectos hipocrómicos sobre los valores  $\lambda_{\text{máx.}}$  y  $\bar{E}_{\text{máx.}}$  de partida, operándose simultáneamente la reaparición de las bandas de absorción a  $540$  y  $395 \text{ m}\mu$ .
  - (VI) La dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  se traduce en apreciables efectos hipocrómicos e hipocrómicos sobre  $\lambda_{\text{máx.}}$  y  $\bar{E}_{\text{máx.}}$ , sin que se produzca la reaparición de las bandas de absorción a  $540$  y  $395 \text{ m}\mu$ . En cambio, aparece una ancha banda de absorción achataada en la región  $380 - 410 \text{ m}\mu$ .
  - (VII) La dilución con  $\text{ClO}_4\text{H}$  se traduce en importantes efectos hipocrómicos sobre todos los valores  $\bar{E}_{\text{máx.}}$ .

te" para las 24 soluciones restantes, con el fin de advertir de modo más inmediato que las últimas proceden de las primeras por simple dilución con  $H_2O$  o  $ClO_4H$ .

b) La tabla se ha dividido mediante líneas horizontales en tres intervalos, correspondientes a los 3 valores  $H_0$  de partida empleados, siendo directamente comparables únicamente los valores incluidos dentro de cada uno de tales intervalos.

c) Los números subrayados con doble línea de trazos se refieren a variaciones notables, experimentadas por los máximos de absorción y/o absorbancias correspondientes, de una determinada solución de "fijación", comparada con la solución de "fijación" precedente (en sentido de abajo hacia arriba).

d) Las observaciones correspondientes a las diferentes soluciones de "fijación", obtenidas por dilución conveniente de la solución de paladiazó correspondiente al valor  $H_0$  inicial, van provistas de una clave en números romanos con el fin de simplificar la discusión del conjunto, permitiendo, además, distinguirlas fácilmente de las observaciones relativas a las soluciones obtenidas por dilución de las correspondientes soluciones "efluentes" de partida (clave en números árabes).

e) Los números subrayados con una línea continua simple se refieren a variaciones notables experimentadas por los máximos de absorción y/o absorbancias correspondientes a cada solución "efluente", según se advierte de la comparación directa de cada par de soluciones "fijación/efluente" (mismo valor  $H_0$ ) obtenidas en cada caso particular de dilución, a partir de las 6 soluciones iniciales fijación-efluente para los 3 valores  $H_0$  indicados.

f) Los hechos resumidos en la tabla XXII se visualizan más fácilmente si se comparan los datos incluidos en la misma para cada pareja de soluciones "fijación-dilución" con la fig. 34 tomando como base de referencia comparativa en cada caso el valor  $H_0$  indicado.

La tabla XXII resume, así pues, todos los interesantes fenómenos observados, según se infiere de la consideración especial de los siguientes hechos básicos, que la misma encierra (prescindiremos de la discusión de los resultados inmediatos obtenidos como consecuencia del proceso de percolación del "paladiazó" a través de  $\text{SiO}_2$  -pares de soluciones 1, 2; 11, 12; 21 y 22- por haber sido ya tratada esta cuestión ampliamente con anterioridad en relación con la discusión de la fig. 37):

a) La dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  pone de manifiesto, en algunos casos, fenómenos no observados en el estudio directo de los espectros correspondientes a una pareja de soluciones fijación-efluente determinada. Así, por ejemplo, mientras que las soluciones 1 y 2 exhiben los mismos valores  $\lambda_{\text{máx.}}$ , la dilución 1:1 y 1:5 con agua de las mismas da lugar a una forma diferente para el máximo de absorción principal de las soluciones "efluentes" 4 y 6, produciéndose también la mayor variación de absorbancias advertida (por comparación de las soluciones 3 - 4 y 5 - 6) precisamente para dicho valor  $\lambda_{\text{máx.}}$ . Este resultado confirma claramente la existencia de equilibrios reversibles en el sistema, caracterizados por una cinética de interconversión lenta, reflejándose en consecuencia la perturbación en el estado de equilibrio del sistema producida por los procesos de fijación sobre  $\text{SiO}_2$  y dilución con  $\text{H}_2\text{O}$  de manera muy distinta sobre los dos máximos de absorción más importantes de dichas soluciones ( $\overline{\text{E}}^{630}$  no ha experimentado prácticamente ninguna variación). En contraste con este comportamiento observado para valores  $\text{H}_0$  bajos, la dilución 1:1 y 1:5 de las soluciones 1 y 2 con  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado no se refleja en ningún caso sobre los valores  $\lambda_{\text{máx.}}$  de las soluciones 7-10, produciéndose únicamente lógicas variaciones de los valores  $\overline{\text{E}}_{\lambda_{\text{máx.}}}$ , derivadas exclusivamente del proceso de fijación experimentado por la solución (eliminación de un apreciable porcentaje de reactivo de la solución) y del aumento de acidez introducido en los respectivos medios (favorecimiento de etapas de equilibrio sucesivas entre especies progresivamente más protonizadas). La

inercia de restablecimiento de equilibrios (variación relativa muy diferente de  $E_{\lambda_{\text{máx.}}}$  y  $E'_{\lambda_{\text{máx.}}}$ ; desplazamientos de  $\lambda_{\text{máx.}}$ ) advertida para valores  $H_0$  bajos no se observa para valores  $H_0$  elevados, confirmando así las predicciones expuestas anteriormente acerca de la dependencia directa de la cinética de interconversión de tales equilibrios en función de la acidez del medio.

b) Los hechos referidos se confirman cualitativamente en toda su extensión analizando comparativamente las características que presentan las variaciones espectrales mostradas por las soluciones 11-20, si bien, los efectos producidos por la dilución con  $H_2O$  resultan algo diferentes en este caso para los valores  $H_0$  más bajos, como consecuencia de la considerablemente más reducida magnitud del proceso de fijación producido por el  $SiO_2$  sobre la solución  $H_0 = -2,45$ .

c) Los resultados correspondientes a las soluciones 21-26 parecen indicar, juzgando por la constancia de los valores  $\lambda_{\text{máx.}}$  y por las pequeñas diferencias advertidas sobre los valores  $\bar{E}_{\lambda_{\text{máx.}}}$  correspondientes a los 3 pares de soluciones indicadas, que para un valor  $H_0 = -5,25$  no tiene ya lugar prácticamente la fijación del componente "rosado" sobre la columna de  $SiO_2$  (visualmente no pudo apreciarse sobre la columna el menor síntoma de fijación), confirmando así adicionalmente la reversibilidad de equilibrios investigada (desaparición de las especies "rosadas" en medio de  $H_0$  elevado, por protonización de las mismas, para dar lugar a la formación de especies superiores de carga, propiedades espectrofotométricas y de fijación sobre  $SiO_2$  diferentes). Sin embargo, los resultados obtenidos para las soluciones 27-30 resultan desconcertantes, ya que comparadas con las soluciones de "fijación", las soluciones "efluentes" acusan claros efectos batocrómicos en su máximo de absorción principal, mostrándose simultáneamente todos los valores  $\bar{E}_{\lambda_{\text{máx.}}}$  de las mismas considerablemente superiores. El origen de estos, aparentemente, paradójicos resulta-



dos no está suficientemente claro, aunque creemos que los mismos están directamente relacionados con la rápida e incontrolable cinética de decoloración que experimentan las soluciones de paladiazó en un medio tan ácido como  $H_0 = -7,35$ , según puede apreciarse claramente en la fig.

33-III.

En la fig. 39 hemos procedido a representar los porcentajes de variación del sistema experimentados por los valores de absorbancia de las soluciones 1-10, para las 6 longitudes de onda más características, en función de la dilución. Tales porcentajes se han calculado en cada caso por comparación de los valores  $\bar{E}_{\lambda_{\text{máx.}}}$  y  $\bar{E}'_{\lambda'_{\text{máx.}}}$  de cada par de soluciones "fijación-efluente" (del mismo valor  $H_0$ ). Se ha seleccionado para su representación la serie obtenida a partir del valor  $H_0 = -1,55$ , debido a que, por corresponder esta acidez a las condiciones de máxima fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$ , es de esperar que también se produzcan las mayores diferencias entre los valores  $\bar{E}_{\lambda_{\text{máx.}}}$ , como consecuencia de los diferentes procesos de dilución realizados.

Las conclusiones inferidas del análisis de dicha figura confirman las generalizaciones anteriormente realizadas, pudiendo resumirse en los siguientes puntos básicos:

a) Se confirma la existencia de procesos cinéticos lentos en el sistema, por lo que a la reversibilidad de equilibrios se refiere, de características diferentes, según la magnitud de la variación de acidez producida. Así, se explica, que los porcentajes de variación de las absorbancias correspondientes a cada par de soluciones "fijación-efluente" resulten distintos en función, tanto del factor de dilución, como de la longitud de onda.

b) Pese a la importante magnitud de la fijación del "paladiazó" sobre  $\text{SiO}_2$ , ( $\sim 28\%$ ; fig. 38, No. 1), las características fundamentales de reversibilidad entre las especies protolíticas del sistema efluente

se mantienen íntegramente (interconversiones de color reversibles en función de la acidez del medio).

c) Como era de esperar, considerando las características de reversibilidad del sistema, las diferencias  $\% \Delta E$  resultan considerablemente más acusadas cuanto mayor es la magnitud de la variación del valor  $H_0$  producida por la dilución, como consecuencia de las alteraciones proporcionalmente más significativas producidas sobre el estado inicial de equilibrio del sistema, que deben traducirse en la obtención de períodos de reajuste cinético entre los diversos equilibrios considerablemente más dilatados.

d) Aún cuando las cinéticas de restablecimiento de los equilibrios del sistema son lentas, en general, no puede decirse que el sistema se halle "congelado" dentro del intervalo de tiempo implicado por las medidas realizadas, una vez concluido el proceso de fijación del "paladiazó" sobre  $SiO_2$ .

De ser esto el caso, las diferencias  $\% \Delta E$  se mantendrían prácticamente constantes en todos los experimentos de dilución, obteniéndose rectas horizontales para todas las funciones  $\% \Delta E = f(H_0, \lambda)$  representadas en la fig. 39, en abierto contraste con la naturaleza quebrada de las líneas obtenidas.

e) La fijación del componente "rosa" del "paladiazó" sobre  $SiO_2$  no repercute de manera exclusiva sobre la banda de absorción correspondiente a su máximo (510 m $\mu$ ), sino que lo hace netamente sobre todo el espectro visible del "paladiazó", independientemente del valor  $H_0$  del medio, permitiendo así excluir la posibilidad de que la fracción fijada se refiera a una impureza del reactivo, ajena al sistema considerado.

2.5.4.5 Estudio de los procesos cinéticos lentos en soluciones de "paladiazó" de baja acidez. Inercia de las interconversiones azoicas-quinonhidrazónicas de la molécula del reactivo

Comprobada así la reversibilidad de equilibrios, se pasó a comprobar la cuestión siguiente, relacionada con los procesos cinéticos de interconversión de equilibrios, reflejados por las variaciones de absorbancia en los máximos a 540 y 630  $m\mu$  del "paladiazó" en la región de pH próxima a 1,2 (existencia de la forma  $[H_6L]^{2-}$  prácticamente libre). Para tal fin se prepararon varias soluciones  $2,5 \cdot 10^{-5}M$  de "paladiazó" en medios de ácidos perclóricos comprendida entre  $pH = 1,78$  y  $H_0 = -0,35$ , cuyo espectro visible se registró en diferentes intervalos de tiempo. Los resultados más característicos obtenidos se reproducen en la fig. 40, en la que se incluyen las series de espectros registradas a los 4 días y a los 2 meses de la preparación de dichas soluciones. La comparación de las figuras 40-I y 40-II, confirma sin lugar a dudas las hipótesis realizadas anteriormente en relación con la interpretación de la fig. 37-I (espectros  $I_f$  y  $I_0$ ), ya que las soluciones registradas al cabo de 4 días mostraron variaciones acusadas a 540  $m\mu$ , siendo poco importantes simultáneamente las variaciones producidas por el cambio de acidez sobre el máximo a 630  $m\mu$  (que permaneció inalterado en su absorbancia entre los límites de  $pH$  0,03-1,78), mientras que, al cabo de 2 meses se observó precisamente una clara inversión de los hechos producidos inicialmente (gran reducción de las variaciones de absorbancia advertidas inicialmente a 540  $m\mu$ , acompañadas de una apreciable exaltación de dicha magnitud a 630  $m\mu$ , que ahora solo se mantiene constante en el intervalo de  $pH$  0,94-1,78. Además, la presencia de puntos isosbéticos netamente diferenciados habla concluyentemente en favor de la existencia de un equilibrio entre dos especies protolíticas del "paladiazó" únicamente ( $[H_6L]^{2-}$  y  $[H_7L]^-$ ). La observación del mismo fenómeno, pero en sentido inverso, también pudo realizarse con toda claridad en una solución  $1,25 \cdot 10^{-5}M$  de "paladiazó" en

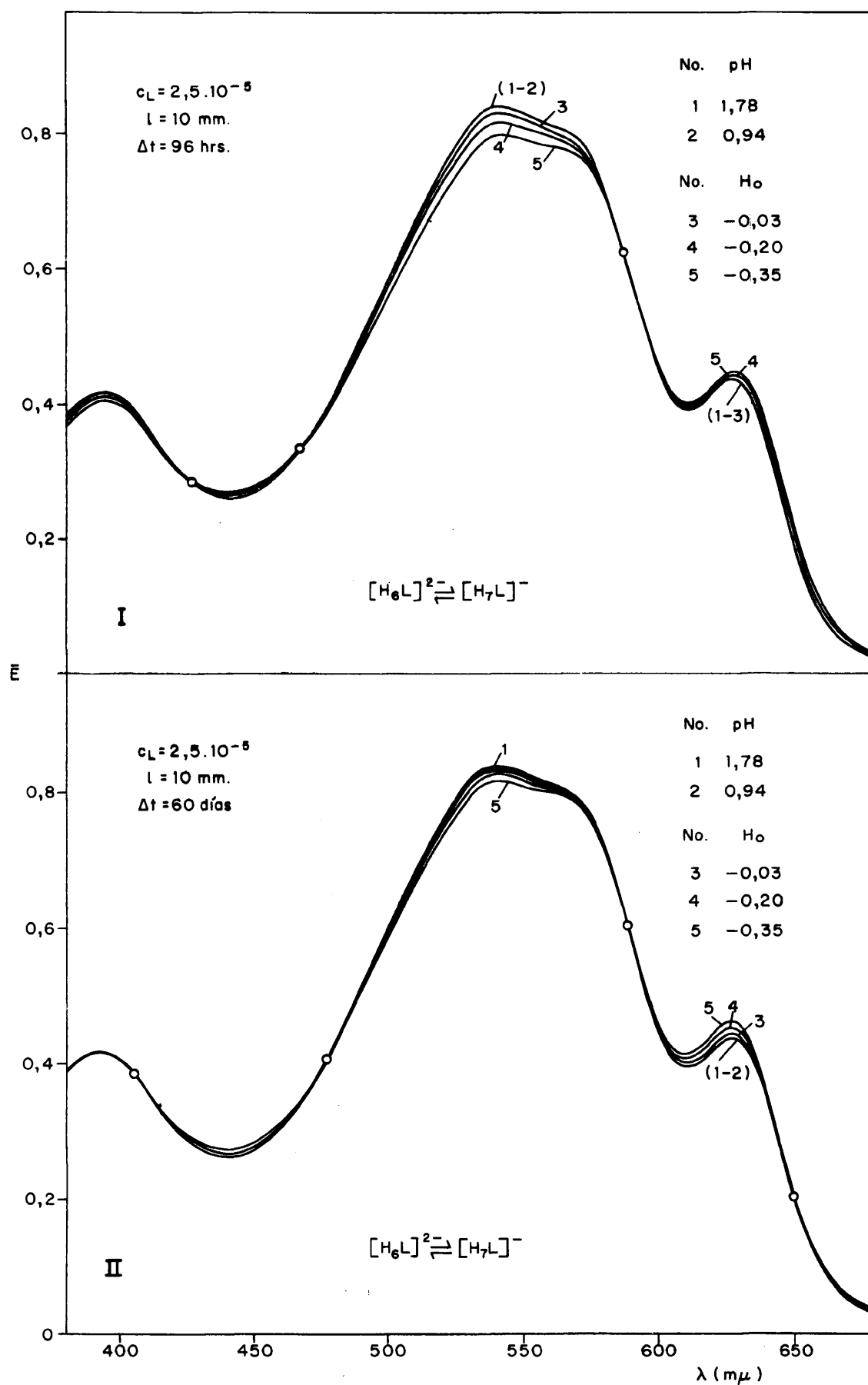


FIG. 40. — ESTUDIO DE LOS PROCESOS CINETICOS MAS LENTOS DE LOS EQUILIBRIOS DE INTERCONVERSION ENTRE LAS FORMAS AZOICA-QUINONHIDRAZONICA DEL "PALADIAZO" EN SOLUCIONES PERCLORICAS DE BAJA ACIDEZ.

medio  $H_0 = -0,75$ , previamente percolada através de  $SiO_2$ . Al diluir esta solución con  $H_2O$  en relación 1:1 se obtuvo un espectro de absorción para las nuevas características de acidez del medio ( $H_0 = -0,25$ ) que mostró la presencia de un acusado efecto hipocrómico a  $630\text{ m}\mu$  ( $\Delta E = 8,8\%$ ), mientras que, la banda de absorción principal de la solución ( $540-570\text{ m}\mu$ ) permaneció prácticamente inalterada en su forma y valores de absorbancia, comparativamente con la solución de partida (se empleó para el registro del espectro de la solución diluida una cubeta de doble valor de paso de luz que en el caso de la solución de partida).

Como hipótesis más probable, explicativa de los fenómenos referidos para valores bajos de acidez, no hallamos otra que la relacionada con los procesos de protonización de los dos grupos diazo del reactivo (transiciones azoicas-quinonhidrazónicas escalonadas, cuya velocidad de interconversión está directamente relacionada con las características de acidez del medio. Según se aprecia en la fig. 34, dichos procesos se traducen en un progresivo efecto hipercrómico sobre la banda de absorción secundaria ( $\lambda_{\text{m}\acute{a}x.} = 630\text{ m}\mu$ ), acompañado por un efecto hipocrómico correspondiente sobre la banda de absorción principal del reactivo ( $\lambda_{\text{m}\acute{a}x.} = 540\text{ m}\mu$ ), a medida que aumenta el valor  $H_0$  del medio.

#### 2.5.5 Reacciones secundarias del "paladiazó" en medio ácido perolórico. Interpretación de los fenómenos de decoloración del reactivo con el tiempo

Llegado este lugar y una vez descritos suficientemente los aspectos cualitativos relacionados con los procesos de decoloración experimentados por las soluciones de "paladiazó" en medio perolórico en función del tiempo (2.5.1), así como las características espectrofotométricas fundamentales que presentan las soluciones del reactivo, según su procedencia (soluciones de partida; soluciones efluyentes de fijación sobre  $SiO_2$ ; eluatos "verdes" y "rosas") ha parecido oportuno profundizar aún más sobre estas cuestiones, en un intento de esclarecer la naturaleza de los

distintos y curiosos fenómenos de decoloración observados.

En lugares anteriores (2.5.1 y 2.5.2) se expuso que, ante las complicaciones que presenta el cuadro cinético de los equilibrios protolíticos que se establecen en el sistema "paladiazó"- $\text{ClO}_4\text{H}-\text{H}_2\text{O}$  nos hemos visto obligados a seleccionar una gráfica de cinética "óptima" (fig. 34), con el fin de intentar llevar a cabo el tratamiento cuantitativo del sistema en cuestión. Aunque no existen datos bibliográficos específicos sobre la cinética de protonización de los grupos diazo, Eigen y Schoen (192), así como Grunwald y cols. (193) han llegado a la conclusión de que la protonización de las bases de amonio y de algunas aminas en solución acuosa ácida constituye un proceso muy rápido (períodos de semirreacción del orden de  $10^{-6}$  seg.), en abierto contraste con nuestras propias observaciones. Sin excluir la posibilidad de que las reacciones de protonización de los grupos diazo resulten considerablemente más diferida en los bisdiazóarsenazos que en los casos citados, creemos que un factor decisivo, al que es directamente imputable la aparente lentitud de las reacciones reversibles de protonización observada por nosotros en el sistema "paladiazó"- $\text{HClO}_4$ , lo constituye la formación de productos de reacción secundarios.

Estas sospechas nos estimularon a realizar un análisis espectrofotométrico en las regiones espectrales visible y ultravioleta de las muestras más representativas correspondientes a las dos series de disoluciones preparadas para llevar a cabo el estudio reproducido en las figs.

33-I, 33-II, 33-III ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) y 33-IV ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ ).

Según se expuso anteriormente (2.5.1), las diferencias fundamentales observadas de la comparación de las dos series de disoluciones aludidas estriban, en primer término, en la considerablemente más acusada tendencia que muestran las soluciones más diluidas de "paladiazó" ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) a decolorarse de manera extensiva en función del tiempo, mientras que, las correspondientes soluciones más concentradas ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ )

-aunque también experimentan acusados efectos espectrales hipocrómicos- no resultan afectadas por procesos de decoloración tan drásticos como las primeras (fig. 33), incluso en el transcurso de períodos de tiempo considerablemente más amplios.

Realizado un nuevo estudio espectrofotométrico de la cuestión al cabo de 215 días de la preparación de dichas series de disoluciones, se advirtieron inmediatamente los siguientes hechos básicos (las propiedades originales de dichas series ya se describieron con detalle en 2.5.2):

a) Según el valor  $H_0$  del medio, las soluciones de "paladiazó" más diluidas ( $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ) mostraron cualitativamente los fenómenos siguientes: mantenimiento de una coloración morada-intensa semejante a la original ( $-0,10 \triangleq H_0 \triangleq -1,0$ ); color lila-anaranjado ( $-1,25 \triangleq H_0 \triangleq -1,45$ ); color anaranjado débil ( $-1,5 \triangleq H_0 \triangleq -2,28$ ); colores amarillo-anaranjado o amarillentos débiles ( $-2,50 \triangleq H_0 \triangleq -3,80$ ); color verde-esmeralda ( $-4,48 \triangleq H_0 \triangleq -5,75$ ); color verde-amarillento ( $-5,75 \triangleq H_0 \triangleq -6,80$ ); color amarillo-intenso ( $H_0 \triangleq -6,80$ ).

b) Las soluciones de "paladiazó" más concentradas ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ ) no mostraron, en cambio, la pérdida de su coloración inicial más o menos verdosa en ningún caso, independientemente de los variables efectos hipocrómicos observados sistemáticamente en todo el espectro de absorción visible de las mismas. Esta observación contrasta radicalmente con los hechos producidos en el transcurso del mismo período de tiempo en la serie de soluciones más diluidas (solamente conservaron sus colores verdes, más o menos semejantes a los de partida, las soluciones comprendidas en el reducido intervalo  $-4,48 \triangleq H_0 \triangleq -5,80$ ).

El estudio espectrofotométrico realizado con la serie de disoluciones de "paladiazó" más diluidas (prescindimos en todos los casos de la consideración de los acusados efectos hipocrómicos sistemáticamente

advertidos) suministró ahora los siguientes resultados:

a) Soluciones de color morado: Se observa el mantenimiento de la posición de los 3 máximos de absorción característicos del "paladiazó" a 395; 540 y 625 mμ; se mantienen las dos bandas de absorción en el U.V. a 310 y 230 mμ, ( $\epsilon^{310} > \epsilon^{230}$ ) exhibidas por las disoluciones acuosas del reactivo, produciéndose un efecto hipercrómico creciente sobre  $\epsilon^{230}$ , a medida que aumenta el valor  $H_0$ . De todo esto se deduce que en el intervalo de acidez  $-0,10 \pm H_0 \leq -1,0$  no se producen reacciones secundarias en las soluciones de "paladiazó" en el transcurso del tiempo.

b) Soluciones de color lila-anaranjado: Se observa un neto corrimiento hipocrómico del máximo principal desde 540 a 530 mμ; junto con una clara deformación de la banda de absorción principal correspondiente (se aprecia una inflexión a 575 mμ reveladora probablemente de la existencia de una banda "sumergida"); se observa un considerable efecto hipercrómico a 400 mμ ( $\epsilon^{400} > \epsilon^{625}$ ); se mantienen las dos bandas de absorción en el U.V. (máximos a 232,5 y 310 mμ, siendo ya  $\epsilon^{232,5} > \epsilon^{310}$ ). Estas soluciones se asemejan ya algo a los eluatos "rosa", si bien estos últimos no presentan ninguna banda de absorción a 310 mμ.

c) Soluciones de color anaranjado-débil: Presentan una enorme deformación de su banda de absorción principal, que muestra claramente dos máximos hibridizados de coeficiente de extinción molecular semejantes a 505 y 525 mμ; se observa simultáneamente la presencia de un efecto hipercrómico muy acentuado a 420 mμ y de un considerable efecto hipocrómico a 630 mμ ( $\epsilon^{420} \gg \epsilon^{630}$ ); se mantienen las dos bandas de absorción en el U.V. ( $\epsilon^{232,5} > \epsilon^{310}$ ); se observa un pronunciado mínimo de absorción (absorbancia inferior a la de la solución perclórica de referencia) en la región espectral 247,5-262,5 mμ. Los resultados obtenidos permiten asegurar con muchas probabilidades de certeza que en el intervalo  $-1,25 \pm H_0 \leq -2,28$ , que incluye el valor de acidez correspondiente al punto isoeléctrico



( $H_0 = -1,55$ ) de las especies isoméricas que venimos atribuyendo predominantemente a las estructuras trans del "paladiazó" tiende a formarse con el tiempo la especie isomérica de color "rosa", que suponemos relacionada con el predominio de estructuras cis del "paladiazó". El máximo que se observa a 310  $m\mu$  puede estar relacionado con la coexistencia de cantidades todavía apreciables de isómeros trans más o menos protonizados (a dicha longitud de onda, tanto las soluciones acuosas como en medio perclórico  $H_0 \approx -2,5$  de "paladiazó" exhiben un máximo de absorción, del que carecen las soluciones correspondientes tanto a los eluatos "verde" como a los de color "rosa", en los que suponemos que predominan especies isoméricas del "paladiazó" del tipo cis). El parecido físico de las soluciones anaranjadas consideradas con las correspondientes a los eluatos "rosa" anteriormente tratados (2.5.4.1) es realmente notable. No deja de resultar sorprendente, de ser ciertas nuestras suposiciones, que las interconversiones isoméricas del "paladiazó" transcurran, en condiciones favorables de acidez y en función del tiempo, en el sentido  $trans \rightarrow cis$ , contrariamente a lo que constituye el caso más frecuente. Así, Gerson y cols. (191) y también Schulte (195) han podido concluir que, según las condiciones luminosas ambientes y de acidez del medio, los procesos de interconversión entre las formas  $cis \rightarrow trans$  del azobenceno transcurren en intervalos de tiempo comprendidos entre varias horas y varias semanas.

d) Soluciones de color amarillento: Se observan modificaciones espectrales espectaculares (el máximo principal de absorción se localiza netamente a 415  $m\mu$ , observándose la presencia de una ancha banda de absorción hibridizada que muestra un máximo de absorción bien definido a 495  $m\mu$  y otro poco destacado a 525  $m\mu$  (banda sumergida); simultáneamente la banda de absorción a 650  $m\mu$  resulta ya muy poco pronunciada); en la región U.V. se observa la desaparición de la banda de absorción a 310  $m\mu$ , apreciándose al igual que en los casos tratados en c) un acusado mínimo

de absorbancia en la región de las 245-265 mμ, mostrándose en su conjunto la región U.V. bastante semejante a la característica de las soluciones de los eluatos "rosa", si bien los espectros de estas últimas soluciones carecen totalmente del pronunciado mínimo de absorción observado para las primeras en dicha región espectral. De estos hechos parece desprenderse que, aparte de la formación de una determinada proporción de la especie isomérica "rosa", en soluciones de acidez  $-2,80 \pm H_0 \leq -3,80$  parece tener lugar, además, la formación de una nueva especie en proporción apreciable, constituida posiblemente por un producto de adición (¿perclorato de "paladiazó"? ) de características espectrales radicalmente diferentes ( $\lambda_{\text{máx.}} \sim 415 \text{ m}\mu$ ) a las de las especies isoméricas hasta aquí consideradas. La formación de dicho compuesto se acompaña por la destrucción prácticamente total de los grupos cromofóricos protonizables del "paladiazó" (ácidos conjugados de color verde). La formación de tal tipo de aductos ha sido observada por Layne y cols. (194) estudiando las reacciones de las dialquil-N-nitrosaminas con el ácido perclórico, proceso que, al igual que lo observado por nosotros con el "paladiazó", fué acompañado sistemáticamente por una pronunciada decoloración. Otra explicación a la aparición de la nueva especie ( $\lambda_{\text{máx.}} \sim 415 \text{ m}\mu$ ), puede residir en la formación de productos de oxidación (azocompuestos cíclicos), en principio análogos a las fenazonas, que pueden originarse por la acción de la luz en medios ácidos apropiados a partir de soluciones de los isómeros cis-trans del azobenceno, según han podido establecer Badger y cols. (159).

e) Soluciones de color verde-esmeralda: Se observa el mantenimiento de los valores  $\lambda_{\text{máx.}}$  inicialmente advertidos (665, 430 mμ), apareciendo una nueva y ancha banda de absorción, cuyo máximo poco acusado se sitúa a 380 mμ, sin embargo, la relación  $\bar{E}^{665} / \bar{E}^{430}$  ha variado drásticamente en los 215 días correspondientes al período de observación,

desde un valor inicial  $2,25 \pm 0,05$  hasta  $1,60 \pm 0,5$ ; la zona espectral U.V. se muestra muy semejante a la de las soluciones amarillentas ( $\lambda_{\text{máx.}} = 230 \pm 2,5 \text{ m}\mu$ ; acusado mínimo de absorción entre  $237,5\text{--}265 \text{ m}\mu$ ). Así pues, en el intervalo  $-4,48 \pm H_0 \leq -5,75$  parece tener lugar la coexistencia de los ácidos conjugados de los grupos diazo del "paladiazó" (grupos cromóforos de color verde-esmeralda;  $\lambda_{\text{máx.}} = 665 \text{ m}\mu$ ) con la hipotética especie referida en el apartado precedente (juzgando por el gran efecto hipercrómico observado a  $430 \text{ m}\mu$ ). Por otra parte, la ausencia de máximos de absorción a  $260 \pm 5$  y  $297,5 \text{ m}\mu$  (2.5.4.1) permite concluir que las soluciones verdes envejecidas de "paladiazó" presentan especies isoméricas de protonización distintas de las que se hallan presentes en las soluciones correspondientes a los eluatós ( $\text{SiO}_2$ ) "verdes" del reactivo.

f) Soluciones de color verde-amarillento: Se observa en este caso la presencia de un máximo principal a  $425 \text{ m}\mu$ , manteniéndose la posición del máximo de absorción inicial de la solución ( $665 \text{ m}\mu$ ) que ha pasado a constituir un máximo secundario observándose, además, claramente la presencia de una acentuada inflexión a  $620 \text{ m}\mu$ , correspondiente a una banda sumergida; en la región U.V. se aprecia un notable efecto hipercrómico sobre  $\xi^{232,5}$  apareciendo un nuevo máximo netamente localizado a  $267,5 \text{ m}\mu$ . Así pues, en el intervalo  $-5,75 \pm H_0 \leq -6,80$  parecen coexistir, al igual que se refirió en el apartado precedente, las especies cromóforas protonizadas del "paladiazó" (ácidos conjugados, presumiblemente de especies isoméricas del tipo trans) con el anteriormente indicado aducto o producto de oxidación del "paladiazó" producido por la acción del  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, de color amarillo ( $\lambda_{\text{máx.}} \sim 425 \text{ m}\mu$ ), no existiendo tampoco en este caso relación alguna con las especies isoméricas presentes en los eluatós "verdes" (que exhiben máximos de absorción a  $297,5$  y  $255 \text{ m}\mu$  en la región espectral U.V. (2.5.4.1). En contraste con lo referido en el apartado anterior para las soluciones de color verde-esmeralda,

juzgando por el valor de la relación  $\bar{E}^{665} / \bar{E}^{425}$  (que ha pasado desde un valor inicial 2,32 hasta 0,695 en los 215 días referidos), por la aparición de un nuevo máximo a 267,5  $\mu$  y por la desaparición del acusado mínimo de absorbancia en la región 237,5-265  $\mu$ , todo induce a pensar en la existencia de una especie adicional en el sistema, producida probablemente por oxidación del reactivo en el medio ácido perclórico concentrado a expensas de los grupos cromóforos destruidos; pues comparativamente con las soluciones consideradas en el apartado anterior, las soluciones aquí descritas muestran un máximo de absorción a 665  $\mu$  mucho más reducido, lo que unido a la presencia de la intensa banda de absorción principal ( $\lambda_{\text{máx.}} = 425 \mu$ ) confiere a estas soluciones un color verdoso-amarillento.

g) Soluciones de color amarillo-intenso: Estas soluciones muestran una banda de absorción muy pronunciada, cuyo máximo se localiza a 425  $\mu$ , exhibiendo las mismas únicamente una banda de absorción secundaria, casi imperceptible, a 650  $\mu$ ; en la región U.V. se mantienen las características descritas en el apartado precedente, advirtiéndose claramente la presencia de netos efectos hipercrómicos sobre los valores  $\xi^{232,5}$  y  $\xi^{267,5}$ . Así pues, en el intervalo  $H_0 \approx -6,80$  tiene lugar la destrucción prácticamente total de los grupos cromóforos protonizados correspondientes a los ácidos conjugados del reactivo originalmente formados (color verde-esmeralda), dando lugar tal proceso a la formación masiva de aductos o productos de oxidación producidos por la acción del  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, de color amarillo-intenso ( $\lambda_{\text{máx.}} = 425 \mu$ ), según se deduce del valor de la relación  $\bar{E}^{650} / \bar{E}^{425}$  que ha pasado desde un valor inicial 2,29 hasta 0,131 en el transcurso de 215 días. Análogamente a los casos considerados en los apartados o) y f), tampoco en este caso parece existir relación alguna con las especies isoméricas del "paladiazó" presentes en los eluatos "verdos".

El estudio espectrofotométrico, en la región espectral U.V., de las soluciones de "paladiazó" más concentradas ( $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ ), dentro del mismo intervalo de tiempo (215 días), ha permitido concluir los siguientes hechos:

- a) Hasta valores  $H_0 = -2,80$  se mantiene la existencia de dos bandas de absorción en la región U.V., cuyos máximos se localizan a 310 y  $230 \pm 2,5 \text{ m}\mu$ .
- b) En el intervalo  $-3,25 \geq H_0 \geq -5,25$  se observa, al igual que para las soluciones diluidas, la presencia de un solo máximo de absorción a  $230 \pm 2,5 \text{ m}\mu$ .
- c) Para valores  $H_0 \geq -6$  no se observa ya (a diferencia de lo que ocurre con las soluciones diluidas) el máximo de absorción a  $267,5 \text{ m}\mu$ , que solo se ha hecho patente para un valor  $H_0 = -7,20$ , acompañado por una ancha banda de absorción en la región de las 210-230  $\text{m}\mu$ , sin que haya tenido lugar en este caso una neta definición del máximo de absorción común localizado a  $230 \pm 2,5 \text{ m}\mu$  exhibido por todas las soluciones de "paladiazó" diluidas.

En resumen, podemos concluir que el aumento de la concentración total del reactivo ( $c_L$ ) en la solución, aunque sea de magnitud relativamente pequeña, se traduce en un incremento muy considerable de la estabilidad de las especies cromóforas protonizadas que el "paladiazó" forma con el ácido perclórico (ácidos conjugados de los grupos diazo). Sin embargo, el quimismo de los procesos de adición y/o oxidación que se producen en dicho medio con el tiempo revisto características esencialmente distintas, según pone de manifiesto el estudio espectrofotométrico realizado con las dos series de soluciones de "paladiazó" indicadas al cabo de 215 días. Se concluye, además, que los procesos de decoloración advertidos para las soluciones más diluidas (y también para las más concentradas, aunque en menor grado) no se derivan de los procesos de pro-

tonización implicados por los equilibrios protolíticos sucesivos del sistema, sino de la aparición de reacciones secundarias, de naturaleza insuficientemente establecida, aunque muy probablemente relacionada, según el valor  $H_0$  de la acidez del medio, con procesos de interconversión isomérica, formación de aductos y/o productos de oxidación derivados de la interacción del ácido perclórico con el "paladiazó". La presencia sistemática de un máximo de absorción, localizado en toda la escala  $H_0$ , a  $230 \pm 2,5$   $m\mu$  parece indicar la prevalencia de algún aspecto fundamental de la molécula del "paladiazó", independientemente del curso y de la extensión seguidos por los complicados procesos de interacción secundarios, que pueden producirse en el transcurso del tiempo, ya que este máximo de absorción lo presentan también las soluciones acuosas de "paladiazó" ( $pH \sim 4$ ), recién preparadas o envejecidas (3-4 años). En las soluciones de "paladiazó" más concentradas no ha podido observarse en ningún caso la presencia del pronunciado mínimo de absorbancia (inferior a la propia de la solución perclórica de referencia) advertido en la región 237,5-265  $m\mu$  para muchas de las soluciones de "paladiazó" más diluidas, constituyendo esta cuestión otro punto muy difícil de aclarar con los datos experimentales inmediatos de que se dispone.

#### 2.5.6 Métodos utilizados para el cálculo de $K_7$ - $K_{10}$

=====

La enorme complejidad que presenta el sistema " $ClO_4H_4$ "- $H_2O$ , de la que se derivan las inevitables dificultades previsibles, a efectos de llevar a cabo un tratamiento cuantitativo del mismo, ha quedado suficientemente bien reflejada en todo lo hasta aquí ampliamente referido en esta Sección Segunda. Antes de intentar abordar el cálculo de los valores de las constantes de inestabilidad del "paladiazó" que nos faltan, será conveniente resumir brevemente los aspectos fundamentales característicos de dicho sistema, establecidos según los diferentes métodos experimentales empleados, con el fin de comprender más facilmen-

te, tanto la naturaleza del problema a resolver, como la justificación de las diversas hipótesis asumidas para la resolución de dicho cometido.

Las propiedades fundamentales del sistema considerado se reflejan, ante todo, en el contenido de las tablas XVIII-XXII y de las figs. 28, 33 y 34. De acuerdo con lo ya discutido oportunamente en lugares anteriores nos ha parecido justificado establecer las siguientes conclusiones de tipo fundamental:

a) El mecanismo de protonización de las 4 últimas especies del "paladiazó" (en el intervalo  $0 \geq H_0 \geq -7,6$ ) es mucho más complicado de lo que parece inferirse a primera vista del análisis de la fig. 28, como consecuencia de las especiales características cinéticas que presenta el sistema.

b) Los numerosos puntos isosbéticos que muestra el sistema (fig. 34), sirven más bien para la comprensión y confirmación fundamental de las características de reversibilidad de los equilibrios protolíticos que se establecen en el mismo, que para su utilización directa con fines puramente cuantitativos. Tales restricciones se derivan igualmente del complicado comportamiento cinético del sistema, que es función de la acidez del medio y de la concentración total del reactivo (fig. 33; 2.5.2; 2.5.5) así como de las propiedades coloidales del mismo (fig. 31; 2.5.1).

c) Los acusados cambios espectrales que experimenta el "paladiazó" a medida que aumenta el valor  $H_0$  (fig. 34), muestran un innegable parecido cualitativo con los resultados obtenidos por Kuhn y Bär (128), que investigaron las características del desplazamiento de los equilibrios de prototropía de algunos p-hidroxiazocolorantes aromáticos juzgando por las variaciones espectrales que se producían, según la naturaleza del medio, cuyas características de polaridad se variaron dentro de amplios límites, recurriendo al empleo de disolventes de constante dieléctrica muy distinta. Ensayos semejantes realizados por dichos autores con compuestos homólogos de los empleados, que no pueden tautomerizarse, p.e. p-metilazoco-

lorantes, mostraron la ausencia de tales variaciones espectrales, independientemente de las características de polaridad del medio. Así pues, tales autores concluyen que el así denominado efecto solvocrómico del medio está íntimamente relacionado con el desplazamiento de los equilibrios de prototropía en los azocolorantes. Los efectos solvocrómicos que se advierten claramente para el paladiazó en la fig. 34, no los consideramos, sin embargo, directamente relacionados con las características de polaridad del medio, sino fundamentalmente con procesos de protonización sucesiva de los grupos diazo del reactivo, ya que las diferencias de poder protonante del medio deben superar ampliamente a las diferencias de polaridad del mismo, a medida que aumenta el valor  $H_0$ . Ante la carencia de datos bibliográficos concretos referentes a la variación de la constante dieléctrica del  $ClO_4H$  en función de su concentración, nos vemos obligados a admitir ciertas hipótesis con objeto de referir los cambios espectrales reproducidos en la fig. 34 a mecanismos de reacción concretos. Los acusados efectos batocrómicos que se advierten en la fig. 34 para valores crecientes de  $H_0$  son muy semejantes a los observados por Gerson y cols. (187, 188) para una serie de arilazoazulenos, arilazoguaiazulenos y productos de sustitución de fenilazoazulenos procediendo a variar la acidez del medio convenientemente. Sin ignorar la repercusión que los procesos de tautomería pueden tener sobre los espectros de absorción de las soluciones de "paladiazó", consideramos que el incremento progresivo del valor  $H_0$  del medio debe traducirse fundamentalmente en una protonización creciente de los dos grupos diazo para dar lugar a la formación de los correspondientes ácidos conjugados, predominando estas reacciones sobre los procesos de tautomería, que deben producirse simultáneamente como consecuencia de la variación de la polaridad del medio. Es probable, sin embargo, que para valores bajos de  $H_0$ , las variaciones de polaridad del medio resulten comparativamente más acusadas que el incremento del poder de protonación correspondiente al mismo, de donde pue-



de esperarse que en tales casos predominen los procesos de tautomería (resonancia de la molécula del "paladiazó" entre estructuras azoicas y quinon-hidrazónicas) sobre los de protonización, por desplazamiento de los protones fenólicos hacia los grupos diazo, fuertemente básicos. Estas suposiciones parecen confirmarse juzgando por los hechos discutidos en relación con la fig. 40 (2.5.4.5), referentes a la lentitud reversible de los procesos de interconversión reflejados por los efectos batocrómicos-hipsocrómicos que experimentan los máximos de absorción del reactivo a 540 y 630 m $\mu$  en el intervalo de acidez comprendido entre pH  $\approx$  1,78 y H<sub>0</sub>  $\approx$  -0,35 (estos valores no constituyen el intervalo límite donde se manifiestan los fenómenos aludidos, sino que representan un intervalo de acidez aproximado donde la inercia cinética de dichos procesos es máxima). En contraste con esta gran inercia de interconversión, según se refirió en relación con la descripción de ciertos aspectos del estudio de la fijación del "paladiazó" sobre gel de sílico (2.5.4.2 y 2.5.4.4), en medios suficientemente ácidos las interconversiones espectrales tienen lugar de manera igualmente reversible pero prácticamente instantánea, lo que habla en favor de la intervención de mecanismos de reacción ácido-base típicos. Aunque diversos autores rusos (3, 16, 19, 21, 22) especializados en el estudio de los "arsenazos" atribuyen la obtención de soluciones "verdes" de este tipo de reactivos en medios fuertemente ácidos a mecanismos de reacción exclusivamente de tipo tautomérico, creemos que tales autores subestiman sistemáticamente la importante, ~~si no esencial~~, participación que en tales desplazamientos espectrales batocrómicos debe derivarse de la presencia de las especies ácidas conjugadas de dichos reactivos, protonizadas por sus grupos diazo. Como es natural, una vez totalmente protonizados los grupos diazo, es de suponer que se produzca la total paralización de los procesos de tautomería azoica-quinonhidrazónica, como consecuencia de la saturación del poder coordinante de los centros básicos -N = N- por los protones del medio, adquiriendo tales grupos una carga po-

sitiva real, que debe desplazar considerablemente el equilibrio tautomérico aludido en el sentido de mantener la estructura fenólica típica del ácido cromotrópico, salvo que intervengan mecanismos de reacción adicionales de naturaleza imprevisible.

d) Al igual que ocurre en todos los o-hidroxiazoderivados aromáticos, también es de suponer que los dos protones fenólicos del "paladiazó" (fig. 3) den lugar a la formación de sendos enlaces de hidrógeno intramoleculares con los átomos  $\lambda$  y  $\delta$  de los dos grupos diazo. La existencia de dichos enlaces suele reflejarse de manera característica sobre el espectro de absorción del reactivo (54), resultando sumamente difícil en nuestro caso deducir conclusiones concretas sobre la influencia de tales enlaces intramoleculares, ante la imposibilidad de distinguir entre los procesos que implican el predominio de los mismos, de las reacciones tautoméricas y de captación protónica por los grupos diazo, juzgando únicamente por las variaciones espectrales reproducidas en la fig. 34. Lo más probable es que existan intervalos de acidez en los que se produzca el solapamiento de todas las posibilidades de reacción consideradas, obteniéndose como resultado neto una variación espectral global, que enmascara los aspectos específicos individuales relacionados con el predominio de cada uno de tales mecanismos de reacción. Sin embargo, hay que decir que estas cuestiones de detalle en nada alteran la naturaleza del tratamiento cuantitativo a realizar sobre la protonización progresiva del "paladiazó" en medio perclórico.

e) Como ya se expuso anteriormente (2.4), en medio NaOH suficientemente concentrado, el "paladiazó" se desprotoniza totalmente al ceder su último protón fenólico, dando lugar a la especie libre  $[L]^{8-}$ , asemejándose notablemente el espectro de absorción de la solución verde resultante (fig. 32) al espectro de absorción de la solución verde-esmeralda obtenida para el paladiazó en medio  $ClO_4H$  concentrado (fig. 34). Consideramos que tales semejanzas deben estar relacionadas en ambos casos de alguna forma con la participación de mecanismos electrónicos de reso-

nancia o de tautomería entre estructuras límites mesoméricas de la molécula del "paladiazó", sustancialmente idénticos. Como puede comprenderse fácilmente, de ser así los hechos, nuestra hipótesis expuesta en el punto precedente, relativa a la atribución de los efectos espectrales batocrómicos más intensos (soluciones de color verde-esmeralda) de manera preferente a los ácidos conjugados formados por los grupos diazo, parece menos probable que la explicación que para estos fenómenos aducen los autores rusos, que postulan el predominio de un mecanismo de reacción esencialmente tautomérico. Evidentemente, en medio NaOH concentrado hay que excluir la posibilidad de que existan los referidos ácidos conjugados, ya que la molécula debe hallarse totalmente desprotonizada. En resumen, la naturaleza de los intensos efectos batocrómicos que se observan para las disoluciones de "paladiazó" en medios NaOH y  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrados, creemos que precisa aún de una explicación concluyente.

Como consecuencia de las numerosas observaciones experimentales realizadas, en conexión con un minucioso estudio bibliográfico de cuestiones de índole lo más semejante posible al caso aquí considerado, creemos que se justifica suficientemente la validez de las siguientes hipótesis fundamentales, sobre las que hemos basado el cálculo de los valores  $K_7$ - $K_{10}$  del "paladiazó":

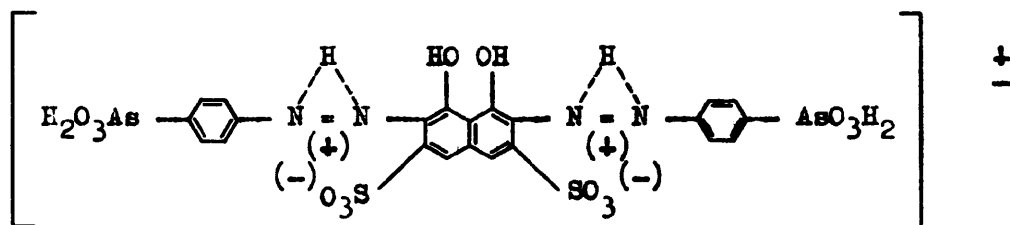
a) Antes de tener lugar la protonización de los dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , fuertemente ácidos, del "paladiazó" debe producirse la protonización de los dos grupos diazo del reactivo, como consecuencia del acentuado carácter nucleofílico de los mismos. Suponemos que el mecanismo de protonización de los dos grupos diazo se ajusta esencialmente al esquema postulado por Sawicki (129) para una serie de colorantes derivados del bisazobenceno, que implica la protonización sucesiva de los átomos de nitrógeno  $\beta$  y  $\delta$  de los dos grupos diazo, dando lugar a típicas estructuras moleculares híbridas (anfoiones). Antes de pasar a considerar otras cuestiones

resulta interesante pasar a revisar brevemente las hipótesis actualmente más en boga aducidas para explicar la naturaleza del enlace de hidrógeno, que se origina como consecuencia de la protonización de los grupos diazo. Según Jaffé y cols. (175, 196-199), los ácidos conjugados de los derivados del azobenceno no constituyen una mezcla tautomérica de dos compuestos que exhiben enlaces  $\text{-NH}^+ = \text{N-}$ ,  $\text{-N} = \text{NH}^+$  localizados, sino que, según deducen estos autores de la satisfactoria correlación de la función de Hammett (57) en función de los parámetros sustituyentes, el protón debe hallarse combinado con ambos átomos del grupo diazo simultáneamente. Dichos autores asignaron en un principio una estructura isomérica cis a la molécula del ácido conjugado resultante, independientemente de que la protonización se realizase partiendo de los isómeros trans- o cis- de dichos productos. Sin embargo, Gerson y cols. (191) han puesto de manifiesto que tal hipótesis es incorrecta, ya que según se desprende de sus convincentes experimentos realizados para aclarar esta cuestión, el tipo de isomería geométrica inicialmente presente prevalece en ambos casos, independientemente del proceso de protonización que tiene lugar. Por otra parte, aunque estos autores no se pronuncian claramente a favor ni en contra del mecanismo de protonización de los grupos diazo propuesto por Jaffé y cols., concluyen, sin embargo, que dicho mecanismo no puede considerarse como definitivamente establecido. Por otra parte, Cilenko (200) atribuye la aparición de un máximo de absorción a 670 mμ en el caso del 4,4-bis (dimetilamino)-azobenceno, en contra de las hipótesis de Sawicki (129), a la posibilidad de que el protón se combine con el grupo  $\text{-N} = \text{N-}$  para dar lugar a la formación de un complejo  $\pi$  (201), como consecuencia de un fenómeno de expansión de la capa de valencia implicando la participación de orbitales d en la formación de enlaces  $\pi$  (formación de enlaces dobles como resultado de la conjugación de un grupo cromóforo con un átomo central). Sin embargo, al contrario de lo que ocurre con el "paladiazoz", el importante desplazamiento batocrómico observado para el 4,4'-bis

(dimetilamino)-azobenceno no se produce en medio ácido concentrado, sino a valores de pH comprendidos entre 1,90-2,58, lo que hace muy problemático pensar que el mecanismo de protonización en los dos casos considerados pueda referirse a una misma causa. Así pues, puede apreciarse cómo peso a la presencia de dos centros básicos potenciales en el grupo diazo, abundan las teorías en favor de un mecanismo de protonización "global" de dicha agrupación, que no diferencia entre los efectos básicos característicos de cada uno de los dos átomos de nitrógeno del grupo  $-N = N-$ . Sea cual fuere el verdadero mecanismo responsable de la protonización de los grupos diazo, su naturaleza en nada afecta al tratamiento cuantitativo que vamos a aplicar al sistema considerado.

b) Juzgando por los hechos reproducidos en las figs. 28 y 34, consideramos que la protonización tautomérica del primer grupo diazo comienza a progresar a medida que crece la acidez a partir de un valor de  $pH \sim 1$ , traduciendo tal proceso en sendos efectos batocrómico-hipocrómico sobre la banda de absorción principal (540 m $\mu$ ) y en un efecto hipercrómico pronunciado sobre la banda de absorción secundaria (630 m $\mu$ ). El desplazamiento batocrómico del máximo principal (540  $\rightarrow$  580 m $\mu$ ) se detiene para un valor  $H_0 = -1,65$ , coincidiendo prácticamente con el valor de acidez correspondiente al punto isoeléctrico y a la máxima fijación del paladiazó sobre  $SiO_2$ . También el punto isosbético localizado a  $682,5 \pm 2,5$  m $\mu$  (figs. 31 y 34) se mantiene aproximadamente hasta alcanzarse dicho valor de acidez. Suponiendo que el punto isoeléctrico hallado para el "paladiazó" para un valor  $H_0 = -1,55$  (2.5.1) se deba a la formación de estructuras moleculares betaínicas (híbridas) de características fundamentalmente semejantes a la postulada por Küster (202, 203) para el naranja de metilo, nos parece más lógico suponer que el mecanismo de protonización de la molécula del "paladiazó" en el intervalo de acidez considerado, se deba a la protonización de los dos grupos diazo para

dar lugar a una "sal interna" (204, 205) de la siguiente estructura molecular:



que explicaría satisfactoriamente, tanto el intervalo de existencia de las especies  $[H_7L]^-$  y  $[H_8L]^+$  (ya que, según se tratará en páginas siguientes, se ha visto que este intervalo de acidez constituye precisamente el medio en el que se satisfacen las implicaciones matemáticas necesarias para el cálculo de los valores  $K_7$  y  $K_8$ ), como la existencia de una especie molecular híbrida de carga eléctrica real nula, responsable del mínimo de solubilidad determinado para  $H_0 = -1,55$ . En cambio, si las variaciones espectrales observadas en este intervalo de acidez, se debiesen exclusivamente al desplazamiento de equilibrios tautoméricos entre las formas azoica-quinonhidrazónica del reactivo, (fig. 2), nos veríamos en la imposibilidad de explicar el carácter anfótero del "paladiazó" (molécula prácticamente sin disociar constituida por iones híbridos de tipo salino (206) para  $H_0 = -1,55$ , ya que por hallarse todavía disociados los grupos sulfónicos, la molécula resultante exhibiría una carga neta positiva de dos unidades, incompatible con las hipótesis que venimos aceptando como válidas para explicar satisfactoriamente el punto isoelectrico del "paladiazó".

c) Para  $H_0 \approx -2$ , (fig. 34), se observa que ya se ha producido la desaparición de la banda de absorción principal, progresando el efecto hipocrómico sobre toda la región comprendida entre las 465-590  $m\mu$ , a medida que aumenta  $H_0$ . Simultáneamente, se observa un neto efecto batocrómico, acompañado de acusados efectos hiperocrómicos, sobre la banda de 630  $m\mu$

hasta alcanzarse el valor  $H_0 \cong -3,8$ . A partir de un valor  $H_0 \cong -3,8$  (hasta cuyo intervalo de acidez suponemos que tiene lugar la protonización del primer grupo  $-SO_3H$ ) ya no progresa más el efecto batocrómico (que ha implicado el desplazamiento de  $\lambda_{\text{máx.}}$  desde 630 hasta 665  $m\mu$ ), apreciándose simultáneamente la ausencia de variaciones espectrales importantes en la banda de absorción principal de partida (salvo por lo que se refiere a la aparición de nuevos puntos isosbéticos a 480 y 555  $m\mu$ ). Los acentuados cambios espectrales advertidos en el intervalo  $-1,65 \cong H_0 \leq -3,8$  (fig. 34) los interpretamos como debidos esencialmente al desplazamiento de los equilibrios de protonización en el sentido de dar lugar a la formación prácticamente cuantitativa de la especie híbrida  $[H_8L]^{\pm}$ , a partir de la cual se origina la especie  $[H_9L]^+$  a medida que aumenta la acidez del medio hasta un valor  $H_0 \cong -4$ . Analizando las figs. 33-III y 33-IV llegamos a la conclusión de que en el intervalo  $-2,5 \cong H_0 \leq -4,0$  deben coexistir las especies  $[H_8L]^{\pm}$  y  $[H_9L]^+$ , juzgando por la aparición de un máximo de absorción a 665  $m\mu$  para un valor  $H_0 \cong -3$ , antes de que se haya producido el desplazamiento batocrómico máximo de la banda de absorción principal (630  $\rightarrow$  665  $m\mu$ ).

d) A partir de  $H_0 \cong -4$  se observa (figs. 33-III, 33-IV y 34) un pronunciado efecto hipercrómico del valor  $\bar{E}^{665}$ , a medida que  $H_0$  crece hasta alcanzar un valor próximo a -5, no observándose simultáneamente desplazamiento batocrómico alguno. En el intervalo  $-5,25 \cong H_0 \leq -6$  el valor  $\bar{E}^{665}$  se mantiene prácticamente constante (probable existencia de la especie  $[H_{10}L]^{2+}$  libre), decreciendo muy rápidamente para valores  $H_0 \cong -6$ . La razón de este brusco decrecimiento ya se explicó anteriormente (2.5.5) con detalle en relación con el estudio realizado sobre la interacción del  $ClO_4H$  concentrado con el "paladiazó" (rápida formación de productos de adición y/o de oxidación; destrucción irreversible, más o menos extensiva -según la concentración total del reactivo- de los grupos cromóforos del "paladiazó" protonizado, dando lugar

a la formación de compuestos que absorben preferentemente a 425 mμ, mostrando sus soluciones un color amarillo-intenso).

e) Como ya se expuso en otro lugar (2.5.1 y 2.5.5) los intensos y rápidos fenómenos de decoloración advertidos en el sistema considerado (2.5.2, fig. 34) plantean serias dudas acerca de la posibilidad del establecimiento de equilibrios dinámicos "reales" en el sistema (aparición y desaparición de numerosos puntos isosbéticos, en función del tiempo transcurrido desde la preparación de las soluciones objeto de estudio; necesidad de seleccionar la fig. 34, "cinéticamente" óptima, etc.)

Las dificultades enumeradas han aconsejado prescindir de la utilización de métodos basados exclusivamente en los puntos isosbéticos para el cálculo de los valores K buscados, ante la gran inseguridad que la naturaleza de los mismos presenta, habiéndose preferido aplicar en unos casos métodos de cálculo basados en tanteos (ante la imposibilidad de conocer exactamente el número de especies protolíticas que coexisten en un determinado intervalo de acidez), con el fin de explorar los límites de validez del tratamiento teórico realizado, mientras que, en otros casos, dadas las insuficientemente definidas características del sistema ha sido preciso recurrir al empleo de métodos gráficos poco exactos.

En el intervalo aproximado  $0 \geq H_0 \leq -3$  hemos considerado la existencia (o coexistencia) de las tres especies  $[H_6L]^{2-}$ ,  $[H_7L]^{-}$  y  $[H_8L]^0$  (prescindimos deliberadamente de la formulación del anfión  $[H_9L]^+$ , que en nada afecta al tratamiento). Las constantes de inestabilidad de las especies  $[H_7L]^{-}$  y  $[H_8L]^0$  vendrán dadas por las expresiones

$$K_7 = \frac{[H_6L][H]}{[H_7L]} \quad [25] \quad y \quad K_8 = \frac{[H_7L][H]}{[H_8L]} \quad [26]$$



(prescindimos en todos los casos de incluir las cargas eléctricas de las distintas especies, con el fin de simplificar las expresiones).

Por otra parte, la concentración total de "paladiazó" vendrá dada por la expresión:

$$c_L = [H_6L] + [H_7L] + [H_8L] \quad [27]$$

Finalmente, la absorbancia media  $\bar{E}$  vendrá dada para cada valor  $H_0$  y  $\lambda$  por la condición de aditividad de la ley de Beer:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^6 E_i = \epsilon_6 [H_6L] + \epsilon_7 [H_7L] + \epsilon_8 [H_8L] \quad [28]$$

(consideramos en todos los casos el módulo de la densidad óptica  $l = 1$  con el fin de simplificar las expresiones).

La resolución del sistema de ecuaciones [25] - [28] conduce, previa sustitución (130) de  $[H]$  por  $h_0$ , ( $H_0 = -\log h_0$ ), a la expresión final:

$$\frac{1}{K_8} \cdot h_0^2 (\epsilon_8 c_L - \bar{E}) - K_7 (\bar{E} - \epsilon_6 \cdot c_L) + \epsilon_7 \cdot c_L \cdot h_0 - \bar{E} \cdot h_0 = 0 \quad [29]$$

Esta ecuación es idéntica a la deducida por Rehák y Körbl (131) en relación con un tratamiento similar aplicado para el cálculo de las constantes de protonización del naranja de xilenol y muy semejante también a la ecuación deducida por Schwarzenbach y cols. (132), para calcular los valores pK de diferentes complexonas. La única diferencia existente entre la deducción de la citada expresión por Schwarzenbach y cols. y la ecuación [29] radica en la utilización de la expresión de la condición de electroneutralidad en relación con un método potenciométrico empleado por los citados autores, que nosotros hemos sustituido por la condición de aditividad de la densidad óptica, por tratarse de un método espectrofotométrico.

Mientras que Reká - Körbl (131) resuelven algebraicamente el sistema de tres ecuaciones [27] - [29], procedimiento largo y tedioso, nosotros hemos utilizado para tal fin un método gráfico semejante al propuesto por Schwarzenbach y cols. (132), procediendo a representar en un sistema de coordenadas rectangulares para cada valor  $\bar{E}$  los parametros  $\alpha$  y  $\beta$  inferidos de la ecuación final [29]:

$$\alpha = \frac{\bar{E} \cdot h_0 - \epsilon_7 \cdot c_L \cdot h_0}{h_0^2 (\epsilon_8 \cdot c_L - \bar{E})} \quad [30] \quad \text{y} \quad \beta = \frac{\bar{E} \cdot h_0 - \epsilon_7 \cdot c_L \cdot h_0}{\bar{E} - \epsilon_6 \cdot c_L} \quad [31]$$

Para cada pareja de valores  $\bar{E}$ ,  $H_0$  (operando a una longitud de onda constante) obtendremos así mediante las expresiones [30] y [31] sendos valores  $\alpha$  y  $\beta$ , que nos definen una recta en cada caso, obteniéndose como resultado final un haz de rectas, que, de ser válidas nuestras hipótesis, mostrarán un punto de intersección cuyas coordenadas nos darán los valores  $\alpha_0 = 1/K_8$  y  $\beta_0 = -K_7$ .

Además, la representación de todos los valores  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las absorbancias que hemos obtenido en el intervalo  $0 \geq H_0 \geq -3$  nos definirá perfectamente el intervalo de coexistencia de las tres especies consideradas, ya que la ecuación [29] solamente resultará satisfecha en tal caso.

La ecuación [29] nos permite calcular  $K_7$  y  $K_8$ , siempre y cuando conozcamos  $\epsilon_6$ ,  $\epsilon_7$ ,  $\epsilon_8$  y  $h_0$  (calculado a partir de  $H_0$ , inferido a su vez por interpolación en una gráfica  $M_{ClO_4H}$  vs.  $H_0$ , que hemos obtenido a partir de los datos de Yates y Way (100). Los valores de  $\epsilon_6$  los hemos tomado de la fig. 28, que representa la función  $\bar{E} = f(pH, \lambda)$ , ya que en el intervalo  $1 \geq pH \geq 2$  el valor  $\bar{E}$  se mantiene constante a 540 y 630 m $\mu$ , lo que hemos atribuido a la presencia única y exclusiva de la especie  $[H_6L]^{2-}$ , por tanto, el espectro de absorción del "paladiazó" se debe en este intervalo prácticamente a la citada especie libre, lo que permite calcular  $\epsilon_6$  directamente a partir de la expresión  $\bar{E} = E [H_6L] = \epsilon_6 \cdot c_L \cdot l$ .

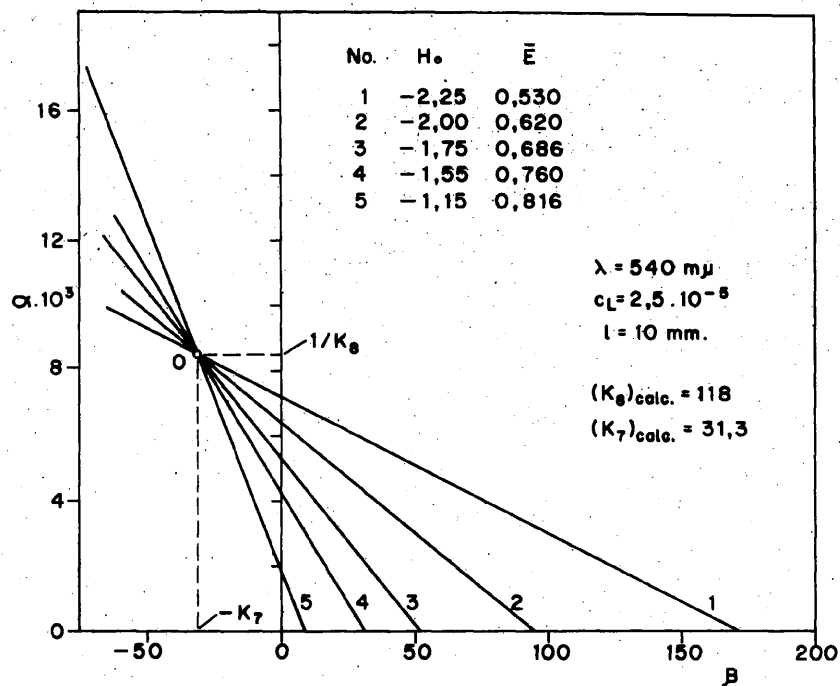


FIG. 41. — CALCULO GRAFICO DE LOS VALORES  $K_7$  Y  $K_8$  DE INESTABILIDAD DEL "PALADIAZO".

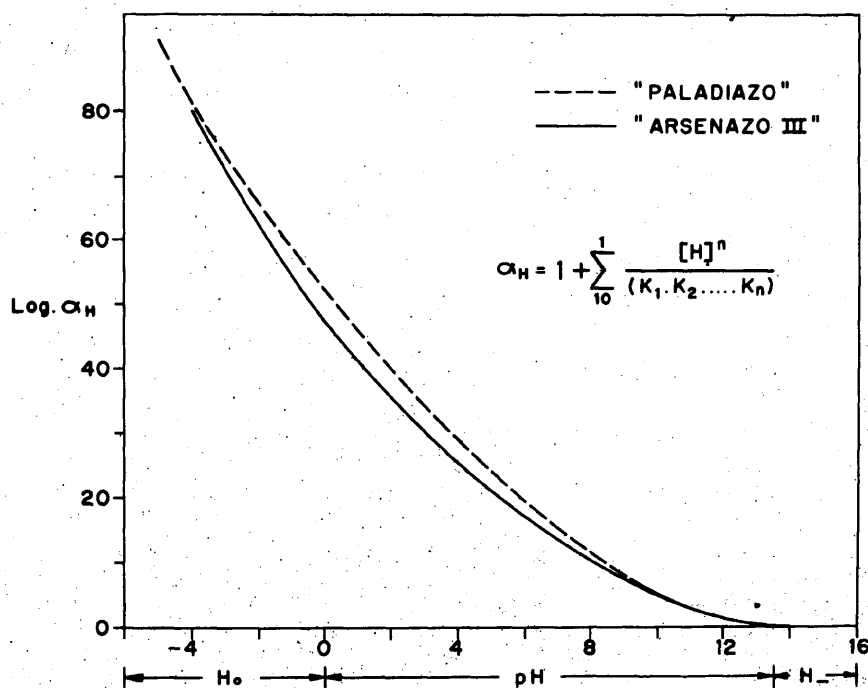


FIG. 42. — REPRESENTACION DE LAS FUNCIONES  $\alpha_H$  DE LOS ISOMEROS ESTRUCTURALES "PALADIAZO" Y "ARSENAZO III".

En cuanto a  $\xi_8$ , su cálculo resulta menos preciso, aunque suficientemente aproximado, según se deduce de la función  $\bar{E} = f(H_0, \lambda, t)$ , a partir de los valores de absorbancia aproximadamente constantes que se obtienen para 540 y 630 m $\mu$ , tanto en la fig. 28 como en la fig. 34 para  $H_0 \approx -3$ , correspondientes en este último caso a las condiciones de cinética "óptima" del sistema, establecidas al cabo de 96 horas. En tales condiciones de absorbancia prácticamente constante (para 540 m $\mu$  la motiva la proximidad del punto isosbético a 555 m $\mu$ , mientras que, a 630 m $\mu$  la motiva la proximidad de los valores de densidad óptica, que se obtienen para las muestras de acidez  $-2,5 \approx H_0 \approx -3,8$ ), suponemos que  $\bar{E} = E[H_8L]$ . Así pues, calculado el valor aproximado de  $\xi_8$  de manera semejante a como se hizo para  $\xi_6$  solo nos resta por conocer el valor de  $\xi_7$ , cuya estimación es más imprecisa, ya que para 540 m $\mu$  se ha calculado a partir de la plataforma que se observa en la fig. 28, comprendida entre  $0 \approx H_0 \approx -0,5$ , suponiendo que la misma se deba a la existencia exclusiva de la especie  $[H_7L]^-$ . A 630 m $\mu$  no se pudo realizar esta hipótesis debido al abrupto crecimiento que manifiesta tal función para  $H_0 > 0$ , indicativa de que la protonización del primer grupo diazo del "paladiazó", solo repercute de modo inmediato en el intervalo  $0 \approx H_0 \approx -0,5$  de manera apreciable sobre el máximo de absorción secundario del paladiazó (630 m $\mu$ ). Ante la imposibilidad de calcular de manera siquiera aproximada, el valor  $\xi_7$  para el paladiazó a 630 m $\mu$  solamente hemos podido aplicar la ecuación [29] para el cálculo de  $K_7$  y  $K_8$  a los valores de absorbancia obtenidos a 540 m $\mu$ . El empleo del método gráfico, reproducido para uno de los casos en la fig. 41, ha sido aplicado a dos series distintas del sistema "paladiazó"-ClO<sub>4</sub>H y nos ha permitido llegar a la obtención de los valores 76 y 118 para  $K_8$  y 31 y 26 para  $K_7$ . Al mismo tiempo, la verificación de la ecuación [29] únicamente dentro del intervalo  $-1,15 \approx H_0 \approx -2,25$  nos indica, en contra de lo deducido por consideración de los puntos isosbéticos (tabla XXI), que el intervalo de coexistencia de las tres especies  $[H_6L]^{2-}$ ,  $[H_7L]^-$  y

$[H_8L]^0$  es considerablemente más amplio que lo previsto. Las hipótesis simplificativas asumidas, unidas a la gran complejidad cinética del sistema, se traducen en la aparente no satisfacción de la ecuación [29] por un considerable número de rectas  $\alpha, \beta$  dentro del intervalo de acidez de coexistencia de especies considerado, ya que de los 9 pares de valores  $\bar{E}, H_0$  ensayados en relación con la fig. 41, solamente hemos conseguido la nítida intersección de 5 de ellos en el punto 0. Consideramos que la presencia de tal punto de intersección no constituye una circunstancia meramente casual, sino que, por el contrario, su existencia confirma, la validez fundamental de la hipótesis realizada, suministrando, además, información adicional sumamente interesante acerca de la aplicabilidad de la ecuación [29], al tiempo que muestra claramente la manera en que repercuten sobre cualquier tratamiento cuantitativo los numerosos factores complicativos de diversa índole que afectan a este sistema.

No nos resta ahora por calcular más que los valores  $K_9$  y  $K_{10}$  del "paladiazó" para concluir el estudio protolítico del reactivo, habiendo recurrido para este fin a un método gráfico muy sencillo sugerido por Buděšinský (133). Dicho método se basa en la suposición de que las plataformas horizontales que presenta la función  $\bar{E} = f(pH, H_0, \lambda)$  son debidas prácticamente a la existencia de una  $\bar{E} = f(pH, H_0, \lambda)$  son debidas en el intervalo de horizontalidad de la función considerada.

El fundamento de este método, se comprende fácilmente a partir del siguiente razonamiento:

La constante disociación de una determinada especie protolítica se expresa por la igualdad

$$K_n = \frac{[H_{n-1}L][H]}{[H_nL]} \quad [32]$$

y  $K_n$  será igual a  $[H]$  cuando se verifique la identidad

$$[H_{n-1}L] = [H_nL] = c_L/2 \quad [33]$$

En este caso, la densidad óptica correspondiente a tal condición vendrá dada por

$$\bar{E} = \sum E_i = \frac{c_L (\xi_{n-1} + \xi_n) \cdot l}{2} = \frac{E_{n-1} + E_n}{2} \quad [34]$$

es decir, que será igual a la semisuma de las absorbancias correspondientes a las dos especies sucesivas "puras" (plataformas  $E_i = \text{const.}$  consideradas, para las que se verifica la condición  $\bar{E} = E_i = \xi_i \cdot [H_i L]$ ).

Este método lo hemos aplicado a la función  $\bar{E} = f(H_0, \lambda, c_L)$  del "paladiazó", para el caso  $c_L = 1,625 \cdot 10^{-5}$ , representada a 665  $m\mu$  en la fig. 33-IV.

Por aplicación del método gráfico citado a las porciones aproximadamente horizontales de las funciones representadas en la fig. 33-IV hemos hallado para  $pK_9$  y  $pK_{10}$  los valores 3,40 y 4,45, respectivamente. Tales valores no pueden considerarse más que como una aproximación grosera a los valores reales, dadas las dificultades experimentales de todo tipo que presenta la investigación del sistema para valores  $H_0$  elevados, según se han ido exponiendo en detalle hasta este lugar.

Este sencillo método gráfico de cálculo de las constantes de disociación, lo hemos empleado también para el cálculo de  $K_8$  a 540  $m\mu$  (para  $c_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ; fig. 33-I), así como para el cálculo de los valores  $K_6-K_1$  a 540 y 630  $m\mu$  sobre las funciones representadas para  $c_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$  en la fig. 28. En general, los valores obtenidos, que se incluyen en la tabla-resumen XXIII, muestran que por este método se obtienen valores perfectamente comparables con los obtenidos mediante los métodos de cálculo empleados en conexión con el estudio de los puntos isosbéticos del sistema, resultando su empleo, en cambio, mucho más sencillo e inmediato. Como es natural, la aplicabilidad de este método está supeditada a la obtención de un número de plataformas de absorbancia constante igual al

TABLA XXIII.

Constantes de inestabilidad y coeficientes de extinción molecular del paladio.

n	$K_n$	$\epsilon_n^{540}$	$\epsilon_n^{630}$	$pK_n$
0	—	$(1,97 \pm 0,16) \cdot 10^4$ (I)	$(2,50 \pm 1,18) \cdot 10^4$ (I)	—
0	—	$2,06 \cdot 10^4$ (III)	$3,92 \cdot 10^4$ (II)	—
0	—	—	$4,00 \cdot 10^4$ (III)	—
1	$(1,87 \pm 0,94) \cdot 10^{-14}$ (I)	$(2,45 \pm 0,18) \cdot 10^4$ (I)	$(7,40 \pm 1,24) \cdot 10^4$ (I)	$13,76 \pm 0,21$ (I)
1	$2,34 \cdot 10^{-14}$ (II)	—	—	$14,2$ (IV); $14,08 \pm 0,13$ (V)
2	$(4,56 \pm 4,38) \cdot 10^{-12}$ (I)	$(2,68 \pm 0,14) \cdot 10^4$ (I)	$(8,29 \pm 0,18) \cdot 10^3$ (I)	$11,89 \pm 0,85$ (I)
2	—	—	—	$11,55$ (IV,V)
3	$(8,72 \pm 4,77) \cdot 10^{-11}$ (I)	$(2,24 \pm 0,01) \cdot 10^4$ (I)	$(8,32 \pm 0,19) \cdot 10^3$ (I)	$10,14 \pm 0,27$ (I)
3	—	—	—	$10,35$ (IV); $10,25$ (V)
4	$(8,50 \pm 1,30) \cdot 10^{-9}$ (I)	$(3,28 \pm 0,12) \cdot 10^4$ (I)	$(1,78 \pm 0,09) \cdot 10^4$ (I)	$8,08 \pm 0,07$ (I)
4	—	—	—	$8,15$ (IV); $8,25$ (V)
5	$(1,20 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$ (I)	$(3,51 \pm 0,06) \cdot 10^4$ (I)	$(1,70 \pm 0,01) \cdot 10^4$ (I)	$5,93 \pm 0,08$ (I)
5	—	—	—	$5,90$ (IV); $6,51 \pm 0,44$ (V)
6	$(3,76 \pm 0,66) \cdot 10^{-4}$ (I)	$(3,39 \pm 0,00) \cdot 10^4$ (I)	$(1,52 \pm 0,07) \cdot 10^4$ (I)	$3,43 \pm 0,08$ (I)
6	—	—	—	$3,90$ (IV); $3,88 \pm 0,43$ (V)
7	$(2,85 \pm 0,25) \cdot 10^1$ (VI)	$(3,31 \pm 0,01) \cdot 10^4$ (VI)	—	$-1,46 \pm 0,04$ (VI)
8	$(9,70 \pm 0,21) \cdot 10^1$ (VI)	$1,18 \cdot 10^4$ (III)	—	$-1,99 \pm 0,1$ (VI); $-1,95$ (IV)
9	$6,02 \cdot 10^3$ (IV)	—	—	$-3,40$ (IV)
10	$6,48 \cdot 10^4$ (IV)	—	—	$-4,45$ (IV)
<p>(I) Promedio de resultados obtenidos por métodos de cálculo según las fórmulas <math>\sqrt{11}</math> - <math>\sqrt{17}</math>, sometidos a tratamiento estadístico.</p> <p>(II) Valores calculados según el método gráfico de Heller-Schwarzenbach (39), ecuación <math>\sqrt{22}</math>.</p> <p>(III) Valores obtenidos directamente de nuestros datos experimentales.</p> <p>(IV) Valores obtenidos según el método gráfico de Buděšínský (133).</p> <p>(V) Valores obtenidos según el método gráfico de Suk (80) utilizando la ecuación <math>\sqrt{18}</math>.</p> <p>(VI) Valores obtenidos gráficamente mediante la ecuación <math>\sqrt{22}</math>.</p>				

de las especies protolíticas del reactivo, lo que en el caso de colorantes del tipo del considerado no siempre resulta posible establecer unívocamente, como consecuencia de las numerosas etapas de equilibrio que el reactivo muestra, por no decir nada de las perturbaciones y fenómenos complicativos de toda índole que pueden presentarse. En general, para establecer con cierta seguridad los valores  $pK$  correspondientes a un reactivo del tipo del "paladiazó", será preciso recurrir al estudio previo de los puntos isobésticos del sistema, pasando a continuación a aplicar métodos de cálculo o gráficos, o ambos simultáneamente, para obtener los distintos valores  $pK$ , según lo recomienden las características particulares del reactivo en cuestión. Sin embargo, el empleo del método gráfico de Buděšinský resulta en nuestra opinión, el más recomendable y expeditivo para el fin perseguido, siempre y cuando el sistema investigado se preste claramente a su aplicación, lo que depende fundamentalmente de las características espectrofotométricas de las diferentes especies protónicas involucradas, pudiendo anticiparse como generalización, que en sistemas que implican muchas etapas de protólisis sucesiva del reactivo, será muy difícil obtener una definición suficientemente clara de todos los equilibrios del sistema, basándose únicamente en el estudio de la función  $\bar{E} = f(pH, H_0, \lambda)$ .

Frente al método gráfico, los métodos de cálculo no creemos que suministren resultados sustancialmente de mayor garantía, requiriendo, en cambio, la aplicación de los mismos realizar laboriosos cálculos y no pocos tanteos, especialmente cuando las diferencias medidas entre las absorbancias correspondientes a los intervalos de predominio de 2 etapas protolíticas sucesivas son pequeñas, o de magnitud comparable, con los errores experimentales acumulativos, lo que constituye un caso frecuente en tal tipo de sistemas.

Como ya se indicó anteriormente (2.1) el problema fundamental que



plantea el cálculo de los valores  $pK$  de un colorante poliprotónico estriba, en conseguir establecer con nitidez el número exacto de etapas protolíticas que muestra el reactivo, así como el intervalo de  $pH$  (o de acidez  $H_0$ ) de predominio de cada etapa protolítica sucesiva. Como ejemplo típico de los errores, tanto numéricos como interpretativos, que pueden derivarse del conocimiento insuficiente de tales sistemas, citaremos los resultados obtenidos por Buděšinský, que ha calculado los valores  $pK$  del "arsenazo III" por dos métodos distintos. Basándose únicamente en los datos suministrados por el estudio de los puntos isobéticos del sistema, el citado autor (24) llegó a la conclusión de que dicho reactivo muestra 8 etapas protolíticas, cuyos valores  $pK_1$ - $pK_8$  ascienden a 12,33; 7,48; 5,25; 5,25; 3,31; 3,31; 0,0 y -2,55. Recurriendo al empleo de otro método, que suponemos es su método gráfico (133), Buděšinský llegó a la conclusión (56) de que el "arsenazo III" muestra 10 etapas de protólisis, ascendiendo sus valores  $pK_1$ - $pK_{10}$  a 14,6; 11,7; 9,0; 7,1; 5,2; 3,8; -0,6; -1,3; -2,4 y -5,5, respectivamente. La enorme discrepancia existente entre los datos de los dos tratamientos cuantitativos aplicados a la misma cuestión, hace innecesario cualquier comentario adicional sobre los extremos discutidos en lo que precede.

En la tabla XXIII, hemos considerado oportuno proceder a la inclusión de un resumen recapitulativo de los resultados obtenidos para los valores  $K$ ,  $pK$  y  $\xi$ , correspondientes a las diversas especies protolíticas del "paladiazó", indicando en cada caso mediante la clave numérica de que va provista dicha tabla el método empleado para el cálculo de dichos valores.

Finalmente, en la fig. 42 hemos representado las funciones  $\chi_H$  del "paladiazó" y del "arsenazo III", la primera calculada mediante los datos incluidos en la tabla XXIII, recurriendo al empleo de la expresión [35],

$$\alpha_H = \sum_{1}^{10} \frac{[H]^n}{[K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_n]} + 1 \quad [35]$$

habiendo sido calculada la segunda por Buděšínský (56), a partir de sus propios valores de pK hallados para el "arsenazo III". Como puede observarse, ambas funciones resultan muy semejantes para ambos isómeros estructurales, indicando que la sustitución de la estructura genérica representada en la fig. 2 por grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en posiciones o-o' ó p-p' no modifica apreciablemente el carácter ácido del bisdiazarsenazo poliprótido resultante, salvo por lo que se refiere a los valores  $\text{pK}_4$ - $\text{pK}_6$ , que muestran diferencias de acidez algo más acusadas entre los dos reactivos (tabla XXIII), de acuerdo con los hechos experimentales inicialmente observados, en relación con los estudios potenciométricos (1.4.5) y de cambio iónico (1.4.6) realizados con los mismos.

III. CONCLUSIONES

1.- Se ha realizado un detenido estudio preliminar de la pureza del ácido cromotrópico en muestras comerciales de distintas procedencias, con objeto de disponer de productos de partida adecuados para llevar a cabo posteriormente la síntesis de varios bisdiazarsenazos derivados de dicho ácido. Los resultados obtenidos, recurriendo al empleo de las técnicas experimentales de cambio iónico, valoraciones alcalimétricas por potenciometría, espectrofotometría visible e infrarroja, han mostrado la conveniencia de emplear directamente la sal disódica dihidrato de ciertas marcas comerciales, sin precisar de la realización de ningún proceso previo de purificación.

2.- Se describe la síntesis de los ácidos 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfon-2,7-bis  $\left[ \text{(diazó-4)-fenilarsónico} \right]$  y 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfon-2,7-bis  $\left[ \text{(diazó-2)-fenilarsónico} \right]$ , habiéndose denominado al primero "PALADIAZO" debido a la selectividad y sensibilidad analíticas de su reacción con el Pd(II), mientras que, para el segundo se mantiene su denominación trivial de "ARSENAZO III"

a) Como innovación en la fase de síntesis implicada por el proceso de copulación de la sal de diazonio de los ácidos arsanílicos con el quelato cálcico del ácido cromotrópico, se ha ensayado, al parecer por vez primera, la eliminación del exceso de ácido nítrico recurriendo al empleo del ácido sulfámico. Tal variante al procedimiento clásico, basado en el test reiterado con papel indicador yoduro-almidón, parece totalmente contraindicada, pues su adopción ha conducido sistemáticamente a la obtención de muestras de ambos tipos de bisdiazarsenazos, que exhiben características de estabilidad térmica muy insatisfactorias.

b) Se incluye una detallada relación de las numerosas observaciones experimentales realizadas en conexión con la síntesis y purificación de 7 muestras de "paladiazó" y 3 muestras de "arsenazo III", cuyo objeto lo ha constituido el intentar establecer lo más concretamente posible las condiciones óptimas de obtención de dichos productos.

3.- Se ha ensayado la aplicabilidad de los métodos de Tuckerman y cols. y Ogg para la determinación del As y N elementales, respectivamente, en los productos sintetizados. El tratamiento estadístico aplicado a los numerosos datos experimentales obtenidos permite concluir que tales métodos, convenientemente modificados, resultan apropiados para el fin perseguido, si bien no se considera aún definitivamente resuelto el problema analítico que plantea la determinación de As y N en bisdiazarsenazos derivados del ácido cromotrópico.

- 4.- Se concluye la satisfactoria aplicabilidad de los métodos de cambio iónico para conseguir la transformación cuantitativa de las sales sódicas y cálcicas de los productos obtenidos en las correspondientes formas de ácidos "libres".
- 5.- La valoración alcalimétrica por potenciometría de los productos sintetizados muestra la presencia de dos puntos de equivalencia bien definidos, correspondiendo la aparición del primero a la valoración de 4 de los 8 grupos ácidos que presentan dichos compuestos, mientras que, en el caso del "paladiazó" el segundo punto de equivalencia corresponde a la valoración de 6 grupos ácidos, a diferencia de lo que se observa con el "arsenazo III", cuyo segundo punto de equivalencia se corresponde con la neutralización de 5 de tales grupos ácidos. Estas características diferencias de acidez que exhiben dichos isómeros estructurales en sus valores  $pK_5$  y  $pK_6$  se consideran derivadas del papel desempeñado por la sustitución de grupos  $-AsO_3H_2$  en la estructura molecular común a ambos tipos de reactivos, según que la misma se realice en posiciones o,o'- ó p,p'-.
- 6.- Se ha ensayado la aplicación de la técnica de cambio iónico para llevar a cabo la determinación del número medio de grupos ácidos protolizados en las soluciones acuosas de ambos tipos de reactivos. El "arsenazo III" se muestra como un ácido más fuerte que el "paladiazó" en estas condiciones, ya que libera un promedio de 4,4 grupos  $H^+$ /mol, a diferencia del "paladiazó" que libera 4 de tales grupos solamente. Consideramos que estas diferencias características tienen su origen en las mismas causas expuestas en la conclusión precedente.
- El valor del número medio de grupos ionizados por el "paladiazó" se ha visto que experimenta un lento y continuado decrecimiento con el tiempo, que se atribuye a la acción de algún lento proceso de oxidación fenólica o, más probablemente, a la influencia de la variación con el tiempo del estado de los equilibrios de interconversión, que se establecen entre los distintos isómeros geométricos del reactivo.
- 7.- Se ha realizado un detenido estudio espectrofotométrico de ambos compuestos en las regiones visible, ultravioleta e infrarroja.
- 8.- En la región espectral visible el "paladiazó" exhibe 3 bandas de absorción, cuyos máximos se localizan a 395, 540 y  $625 \pm 5$  m $\mu$ , a diferencia del "arsenazo III", que solamente exhibe dos bandas de absorción, cuyos máximos se sitúan a 395 y 540 m $\mu$ , mostrando coeficientes de extinción molecular muy semejantes a los del "paladiazó" a dichas longitudes de onda.
- a) En las soluciones de "paladiazó" se ha podido advertir que la relación entre sus coeficientes de extinción molecular a 540

y  $625 \pm \mu\mu$ , de valor próximo a 2, no se mantiene constante de unas muestras a otras, atribuyéndose este hecho a la existencia de composiciones isoméricas variables en los distintos productos obtenidos.

b) La realización de ensayos comparativos adecuados, unido al estudio bibliográfico de los datos de que se dispone acerca de otros tipos de bisdiazarsenazos, ha permitido concluir que la existencia de dos bandas de absorción en la región espectral 540-660  $\mu\mu$  no constituye una peculiaridad privativa de los bisdiazarsenazos p,p'-sustituídos, sino que se trata de una propiedad común a todos los bisdiazarsenazos derivados del ácido cromotrópico, relacionada con la variable proporción de isómeros geométricos que pueden coexistir en las soluciones acuosas de cada reactivo.

- 9.- Las soluciones acuosas de "paladiazó" exhiben en la región espectral U.V. dos bandas de absorción, cuyos máximos se localizan a 305 y 220  $\mu\mu$ , a diferencia de las de "arsenazo III", que solamente presentan una banda de absorción, cuyo máximo se localiza a 305  $\mu\mu$ .
- 10.- Los espectros de infrarrojo de ambos reactivos, obtenidos en fase sólida recurriendo a la técnica de pastillado con BrK, se muestran muy semejantes entre sí y muy poco apropiados para la asignación de banda propia a un gran número de los grupos funcionales característicos de sus moléculas, debido a la gran complejidad de los mismos, que se traduce en la obtención de pocas y anchas bandas de absorción. Sin embargo, ha resultado factible la identificación de algunas de dichas bandas, que permite concluir la p,p'-sustitución de los grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en las muestras de "paladiazó", mientras que, en las correspondientes muestras de "arsenazo III" ha podido identificarse fácilmente la o,o'-sustitución por los mismos grupos.
- 11.- Las soluciones acuosas de ambos reactivos se mantienen inalteradas en sus propiedades analítico-físico-químicas durante años, si bien ha podido observarse la formación ocasional de hongos en las mismas con el tiempo.
- Las soluciones de "paladiazó" exhiben una curiosa propiedad en el transcurso del tiempo, consistente en un lento incremento progresivo de la relación entre máximos  $\epsilon_{540}/\epsilon_{625 \pm 5}$ , atribuyéndose igualmente este fenómeno al lento progreso de las interconversiones isoméricas entre los diferentes isómeros geométricos del reactivo.
- 12.- La realización de ensayos de "degradación térmica" simulada, por adición de ácido sulfámico a soluciones de los productos

más puros obtenidos, que han sido sometidas posteriormente a un proceso de desecación prolongado a 100-110°C, permite concluir, juzgando por el estudio espectrofotométrico comparativo de las soluciones acuosas de los residuos sólidos obtenidos en condiciones de adición o ausencia de ácido sulfámico, que existe una relación directa entre el empleo de dicho ácido y los fenómenos de "degradación térmica" advertidos al concluir el proceso de síntesis y purificación de algunos productos. En casos extremos, pueden llegar a obtenerse productos poco coloreados, que contienen abundantes residuos insolubles, cuyas propiedades analítico-físico-químicas en nada se asemejan a las mostradas por los productos puros de partida, resultando los mismos, en consecuencia, totalmente inutilizables para fines prácticos.

- 13.- Mediante ensayos de fijación de ambos reactivos sobre resinas aniónicas, seguidos por la elución diferencial de los mismos utilizando soluciones de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2,5M, ha podido comprobarse que pueden obtenerse eluatos considerablemente más alcalinos que las soluciones utilizadas para la fijación, no siendo infrecuente, además, que los mismos exhiban coloraciones y espectros de absorción totalmente distintos, que implican en muchos casos la aparición de nuevas bandas de absorción en la región espectral de las 540-660 mμ, no identificables con los espectros de absorción característicos de las interconversiones puramente protolíticas entre las diversas especies protónicas de ambos reactivos.

La comparación de dichos espectros con los obtenidos recurriendo al empleo de otras técnicas experimentales, permite concluir que el proceso de elución diferencial de los reactivos fijados sobre resinas aniónicas se traduce en la obtención de mezclas isoméricas de composición muy variable.

- 14.- Se han realizado numerosos ensayos con el fin de obtener indicaciones sobre las características de pureza de los productos sintetizados recurriendo al empleo de la técnica de cromatografía de papel ascendente, estudiando un gran número de fase móviles constituidas por sistemas más o menos hidrófilos binarios, ternarios y cuaternarios.

En muchos casos han podido conseguirse netas separaciones de varias zonas o manchas coloreadas, cuya interpretación resulta muy difícil, aunque lo más probable es que se trate de la separación de diversos componentes isoméricos.

Los valores  $R_f$ , determinados mediante el empleo de la fase móvil etanol: agua (1:4), para los dos isómeros estructurales "paladiazó" y "arsenazo III" a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  han mostrado ser prácticamente idénticos ( $= 0,82_5 \pm 0,025$ ).

- 15.- Las soluciones acuosas de "paladiazó" y "arsenazo III" experimentan variaciones espectrales termotrópicas y fototrópicas su-

mamento acentuadas y características, sobre cuya existencia ~~no se~~ dispone del menor precedente. Se han llevado a cabo un gran número de experimentos relativos a estas cuestiones procediendo a irradiar dichas soluciones con luz no monocromática azul, verde y roja no filtrada; sometiendo las disoluciones a procesos de enfriamiento a 0°C y de calentamiento a 80°C; estudiando la influencia de la dilución sobre disoluciones normalmente estables de ambos reactivos, etc., habiendo resultado el desarrollo de tal programa experimental en el acopio de un acervo de observaciones y datos experimentales auténticamente curioso e intrigante, de las cuales las más significativas pueden resumirse en los siguientes puntos:

a) Los efectos fototrópicos o fotocromicos producidos por irradiación con luz visible no filtrada son más intensos cuando se emplea radiación verde, que en el caso del "paladiazó" da lugar a una considerable exaltación hipercrómica de la banda de absorción secundaria ( $\lambda_{\text{máx.}} = 625 \pm 5 \text{ m}\mu$ ).

b) Las cinéticas correspondientes a estos procesos exhiben claramente dos fases diferentes; la primera muy rápida (ausencia de puntos isosbéticos), a la que sigue otra lenta, o muy lenta, que muestra claramente la presencia de puntos isosbéticos bien definidos.

c) Los fenómenos termotrópicos o termocromicos característicos, observados en los experimentos realizados a 0°C, difieren considerablemente, según se trate del "paladiazó" o del "arsenazo III". En el primer caso, los mismos se muestran semejantes, aunque mucho más pronunciados, a los descritos en los apartados a) y b). Sin embargo, en el caso del "arsenazo III" las variaciones espectrales pueden resultar mucho más drásticas, pudiendo presentarse los siguientes casos: aparición de un efecto hipercrómico de intensidad variable en la región espectral de las 650 m $\mu$  ("excitación" o "sensibilización"), manteniéndose por lo demás, la solución muy semejante a la de partida; desplazamiento batocromico considerable de la banda de absorción principal, apareciendo una nueva banda de absorción, cuyo máximo se sitúa a 650 m $\mu$  (soluciones de color morado muy semejantes a las de "paladiazó"); hibridización de la banda de absorción principal desplazada batocromicamente, apareciendo un nuevo máximo de absorción a 600 m $\mu$ , aparte de la ya aludida banda a 650 m $\mu$ ; desaparición total de la banda de absorción principal de partida ( $\lambda_{\text{máx.}} = 540 \text{ m}\mu$ ) obteniéndose un espectro que muestra dos pronunciadas bandas de absorción, cuyos máximos se sitúan a 600 y 650 m $\mu$ , apreciándose claramente la existencia de una inflexión correspondiente a una banda sumergida a 570-580 m $\mu$ . En este último caso, la solución de "arsenazo III" de color originalmente rojo-grosella se ha transformado en "azul" intenso, mostrando una estabilidad con el tiempo comparable a la de las soluciones de partida. Las variaciones de pH producidas por estas transformaciones son auténticamente espectaculares (hasta 3 unidades de pH!), resultando las mismas tanto más acusadas, cuanto mayor es el progreso de las variaciones espectrales advertidas.

d) Los fenómenos termotrópicos a 80°C, también resultan muy diferentes, según que se trate del "paladiazó" o del "arsenazo III". En el primer caso, la solución de color originalmente morado se tor-



na azulada, desapareciendo las dos bandas de absorción de partida ( $\lambda_{\text{máx.}} = 540$  y  $625 \pm 5 \text{ m}\mu$ ), que son sustituidas por una sola y ancha banda de absorción, cuyo máximo se localiza a  $600 \text{ m}\mu$ . Sin embargo, al cabo de 15 días ya pudo observarse un pronunciado restablecimiento de la forma original del espectro de absorción de partida. En cambio, en el caso del "arsenazo III", el citado tratamiento dió lugar a la obtención de una solución "azul" ( $\lambda_{\text{máx.}} = 600$  y  $650 \text{ m}\mu$ ), estable indefinidamente.

e) El estudio de los procesos cinéticos implicados por estos fenómenos, manteniendo constantes valores de longitud de onda convenientemente seleccionados, permite apreciar con toda claridad la existencia de dos fases cinéticas en todos los casos; muy rápida la primera (2,5-4 minutos) y muy lenta la segunda (duración indefinida), resultando inmediato concluir, en virtud de la ausencia o presencia de puntos isosbéticos observada, que estos procesos implican la puesta en juego de equilibrios de interconversión isomérica entre más de dos estereoisómeros de los reactivos considerados, de donde se deriva la característica irreproducibilidad de los fenómenos estudiados, sistemáticamente observada (obtención de estados finales diferentes o radicalmente distintos de los estados iniciales correspondientes a las soluciones de partida de ambos reactivos).

f) Los experimentos de enfriamiento previo a  $0^\circ\text{C}$ , en conexión con el efecto fototrópico derivado de la acción del propio haz luminoso del espectrofotómetro, operando en condiciones de irradiación monocromática a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción principal exhibido por las soluciones de partida de ambos reactivos ( $\sim 540 \text{ m}\mu$ ), ponen de manifiesto un especial favorecimiento de las reacciones de interconversión isomérica en el sentido de originar soluciones "azules", confirmando aparentemente la regla de Cohen (enriquecimiento de la proporción de isómeros cis por irradiación de las soluciones en que predominan los isómeros trans empleando radiación de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de estos últimos). Resulta curioso advertir, que este tipo de procesos tiene lugar de manera prácticamente instantánea en el caso del "arsenazo III", mientras que, para las disoluciones de "paladiazó" estos procesos progresan lenta, irreversible y continuamente dentro de un amplio intervalo de tiempo (meses o años). Las soluciones "azuladas" ("paladiazó") o "azules" ("arsenazo III"), así obtenidas, muestran una estabilidad con el tiempo comparable a la de las disoluciones de color morado ("paladiazó") o rojo-grosella ("arsenazo III") de partida.

g) Auténticamente interesante resulta la obtención de soluciones isoméricas "azules" de "arsenazo III" por simple dilución de soluciones de color rojo-grosella del reactivo más concentradas. Las soluciones "azules", así obtenidas, exhiben propiedades enteramente análogas a las obtenidas por los procedimientos anteriormente indicados.

h) Los ensayos preliminares de reaccionabilidad química y de reversibilidad protolítica realizados con las soluciones "azules" de "arsenazo III", indican la prevalencia de las propiedades

fundamentales estudiadas para las soluciones de color rojo-groseta, si bien exhiben peculiares diferencias sumamente curiosas y características.

Ante la imposibilidad de diferenciar de manera concluyente entre la naturaleza de los numerosos procesos de interconversión que pueden producirse simultáneamente en los experimentos realizados, no podemos decidirnos por una interpretación concreta y unívoca sobre el origen de los mismos. Sin embargo, consideramos sumamente probable la intervención en estos procesos (aislada o simultáneamente) de fenómenos relacionados con interconversiones isoméricas entre isómeros cis-cis, cis-trans y trans-trans; desplazamientos de reversibilidad y extensión variables entre equilibrios tautoméricos (formas azoicas  $\rightleftharpoons$  quinonhidrazónicas); procesos relacionados con la variable proporción de enlaces intramoleculares  $R-O-H-N = N-R'$  y, finalmente, procesos de excitación electrónica muy acusados de los estados moleculares fundamentales de los reactivos, que pueden dar lugar a la formación de nuevas especies tautoméricas, muy estables, en dichos estados electrónicamente excitados.

16.- Se ha ensayado la reaccionabilidad química de ambos reactivos frente a un gran número de cationes metálicos, concluyendo que el "paladiazó" se muestra mucho menos reactivo que el "arsenazo III", aunque su selectividad analítica resulta, en contrapartida, muy superior a la de este último.

a) Los dos reactivos se ha visto que reaccionan de manera muy sensible y característica con el Pd(II), dando lugar el "paladiazó" a la formación de soluciones de color azul-grisáceo, mientras que, el "arsenazo III" origina con el Pd(II) soluciones de intenso color azul-verdoso. Ambas reacciones constituían hasta la realización de este estudio aspectos de la reaccionabilidad química de estos reactivos totalmente inéditos, cuyas características más notables han constituido en fecha reciente el objeto de sendas publicaciones, que representan un avance de los resultados más significativos obtenidos en el estudio de los sistemas "arsenazo III"-Pd(II)-H<sub>2</sub>O y "paladiazó"-Pd(II)-H<sub>2</sub>O.

b) Entretanto, se ha profundizado considerablemente en el estudio de estas cuestiones, si bien, dada su extensión, no se ha considerado oportuna su inclusión en la presente Memoria, reservándonos para próximas publicaciones la descripción detallada del progreso realizado.

c) Por lo que se refiere a las aplicaciones prácticas de los correspondientes métodos espectrofotométricos, basados en el empleo analítico del "paladiazó" y del "arsenazo III" para la determinación de trazas de Pd(II), tanto en minerales que contienen los elementos del grupo del platino, como en catalizadores industriales de Pd(II) depositado coloidalmente sobre diversos soportes

inorgánicos inertes de gran superficie específica, conviene decir que se está realizando actualmente una Tesis Doctoral en este mismo Departamento de Química Analítica, dedicada exclusivamente al desarrollo de estas cuestiones.

- 17.- Se ha realizado el cálculo de las constantes de disociación  $K_1$ - $K_6$  del "paladiazó" en medio acuoso, recurriendo al empleo de métodos espectrofotométricos de cálculo y gráficos, basados en un estudio previo, muy minucioso, de los puntos isosbóticos del sistema en el intervalo de pH 1-13.
- 18.- El cálculo de la última constante de protólisis ( $K_7$ ) del "paladiazó" también se ha realizado en medio NaOH concentrado, recurriendo en este caso al empleo de un método gráfico espectrofotométrico propuesto por Schwarzenbach. En conexión con esta determinación, se ha realizado el estudio de las variaciones espectrales características del "paladiazó" en la región espectral visible, a medida que aumenta la concentración de iones  $\text{OH}^-$  hasta un valor  $\approx 17M$ .
- 19.- Se ha realizado un extenso estudio de las propiedades físico-químicas del "paladiazó" en medio ácido perclórico, recurriendo sistemáticamente para este fin al empleo de la función ácida de Hammett, como medida de la actividad del ión hidrógeno. El comportamiento del "paladiazó" en la zona de acidez comprendida entre  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1-11,6M se ha mostrado extraordinariamente complejo e interesante.
- 20.- Se concluye que el "paladiazó" constituye un electrolito semicoloidal anfótero, cuyo punto isoelectrico se establece para una acidez perclórica 3,5M, ascendiendo la solubilidad mínima del reactivo en este punto a  $4,63 \cdot 10^{-6}M$  (3,60 mg "paladiazó"/l). Ambas magnitudes han sido calculadas recurriendo a la aplicación de un método espectrofotométrico basado en las propiedades de los puntos isosbóticos del "paladiazó" en medio perclórico concentrado. Dichas propiedades coloidales y anfóteras pueden traducirse en el establecimiento de condiciones de estabilidad muy críticas para las soluciones perclóricas del reactivo, produciéndose precipitaciones del mismo, más o menos intensas, a partir de soluciones de acidez comprendida entre  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,5-5,5M cuando la concentración total del "paladiazó" sobrepasa el valor  $1,25 \cdot 10^{-5}M$ .
- 21.- El estudio espectrofotométrico detallado de las propiedades del "paladiazó" en medio ácido perclórico permite concluir la existencia de una serie de equilibrios de protonización sucesiva, que se reflejan, tanto en los acentuados cambios del color de sus soluciones, como en la aparición de una serie de puntos isosbóticos

correspondientes a intervalos de acidez en los que predominan equilibrios sucesivos entre dos especies del reactivo, progresivamente más protonizadas.

a) A medida que aumenta la acidez del medio, las soluciones perclóricas de "paladiazó", de color morado intenso en medio acuoso, experimentan sucesivas variaciones de color en el orden: morado, índigo, azul, azul-verdoso, verde-azulado, verde-botella y, finalmente, verde-esmeralda (protonización completa, tanto de los 8 grupos ácidos del reactivo, como de los dos grupos diazo, fuertemente nucleofílicos).

b) Sin embargo, junto con los procesos típicos de protonización, en medio perclórico se producen también reacciones secundarias derivadas de la interacción del  $\text{ClO}_4\text{H}$  con el "paladiazó", que según el valor  $\text{H}_0$  de acidez del medio, dan lugar a procesos de decoloración muy intensos, que en casos extremos pueden llegar hasta la destrucción prácticamente cuantitativa de los grupos cromofóricos protonizados del reactivo. La cinética de estos procesos guarda una relación inversa muy crítica con la concentración total del reactivo, derivándose de la competencia de la misma con los procesos cinéticos típicamente protolíticos serias dificultades interpretativas, que obstaculizan en alto grado el tratamiento cuantitativo de los equilibrios protolíticos del sistema.

c) La complejidad de los diversos fenómenos que se producen simultáneamente en tales condiciones, ha obligado a seleccionar una gráfica cinética "óptima", que resume el comportamiento espectrofotométrico del "paladiazó" en la región de acidez  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1-11,6M, sobre la que se ha basado el tratamiento cuantitativo de los equilibrios sucesivos del sistema.

22.- La interpretación de la citada gráfica cinética "óptima" reviste grandes dificultades debido a la presumible competencia de mecanismos de reacción de los siguientes tipos: formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo  $-\text{O}-\text{H}-\text{N}=\text{N}-$ ; transiciones azoicas-quinonhidrazónicas; formación de ácidos conjugados por los grupos diazo; protonización de los grupos sulfónicos; equilibrios tautoméricos de características insuficientemente establecidas; posible excitación de estados moleculares fundamentales y, finalmente, formación de aductos y/o productos de oxidación derivados de la interacción del "paladiazó" con el  $\text{ClO}_4\text{H}$ , especialmente en medios ácidos muy concentrados. Resulta muy difícil establecer unívocamente la delimitación de los intervalos de acidez correspondientes al predominio de estos efectos, juzgando únicamente por las acentuadas variaciones espectrales advertidas.

23.- Las soluciones perclóricas de "paladiazó" no se fijan sobre resinas orgánicas de tipo aniónico ni catiónico, salvo por lo que se refiere al reducido intervalo comprendido entre 1,5-2M  $\text{ClO}_4\text{H}$ . En esta estrecha región de acidez se produce una débil fijación sobre ambos tipos de resinas, cuya naturaleza no ha podido ser

- 211 -

esclarecida. El lavado con agua destilada de la pequeña cantidad de "paladiazó", así fijada sobre los dos tipos de cambiadores iónicos, se traduce en la elución rápida y cuantitativa de la misma.

24.-

Auténtico interés reviste la percolación de soluciones de "paladiazó" a través de gel de sílice en medio ácido perclórico, ya que se produce la fijación de un componente rosado, cuya posterior elución resulta posible empleando  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado.

a) La fijación del "paladiazó" resulta máxima para el mismo valor de acidez correspondiente exactamente al de su punto isoeléctrico, suponiendo que se trata de un proceso de absorción molecular de la especie anfótera  $[\text{H}_8\text{L}]^{4+}$  del reactivo por el  $\text{SiO}_2$ .

b) El estudio espectrofotométrico de las características que presentan las interconversiones protolíticas correspondientes a las especies constitutivas de la mancha "rosa" de fijación, ha sido realizado dentro de un amplio intervalo de acidez, por dilución conveniente de los eluatos "verdes" obtenidos a partir de la misma empleando  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado.

Juzgando por una serie de curiosas propiedades advertidas en la realización de este estudio, todo parece indicar que la fracción de "paladiazó" que se fija sobre  $\text{SiO}_2$  está constituida por uno o varios estereoisómeros, no totalmente protonizados, que se hallan presentes en pequeña proporción en las soluciones de "paladiazó" de partida, predominando en los referidos eluatos probablemente las estructuras del tipo cis-cis y/o cis-trans, a juzgar por los considerablemente más reducidos efectos espectrales hipercrómicos que muestra la protonización total de las especies isoméricas constitutivas de dichos eluatos, comparativamente con lo observado para las soluciones de "paladiazó" de partida.

c) El estudio espectrofotométrico de las soluciones de "paladiazó" de partida y efluyentes del proceso de fijación de las mismas sobre  $\text{SiO}_2$ , ha revelado que la retención del componente rosado por la columna de  $\text{SiO}_2$  no repercute apreciablemente sobre las propiedades de la solución efluente, salvo por lo que se refiere a su estabilidad con el tiempo, que resulta drásticamente disminuida (formación rápida de precipitados).

d) Mediante experimentos adecuados se ha podido comprobar que la especie rosada eliminada cuantitativamente por percolación a través de  $\text{SiO}_2$  vuelve a reconstruirse muy lentamente con el tiempo, a partir de las especies isoméricas presentes en las soluciones efluyentes de "paladiazó", demostrándose así la reversibilidad de los equilibrios isoméricos originalmente establecidos entre los isómeros geométricos del "paladiazó".

25.-

Especialmente curiosos resultan los equilibrios protolíticos, que se establecen para el "paladiazó" en medios perclóricos de baja acidez, por lo que atañe a su gran inercia cinética de interconversión, que resulta máxima para un valor  $\text{pH} \sim 1,20$ , re-

flejándose tal fenómeno en variaciones espectrales que solo afectan de modo inmediato directamente a ciertas regiones de absorción en la zona espectral visible, manteniendo el resto del espectro enteramente sus características iniciales, que solo experimentan modificaciones con el tiempo. El resultado obtenido se reproduce de modo enteramente idéntico, independientemente de que las soluciones de "paladiazó" hayan sido o no previamente percoladas a través de  $\text{SiO}_2$ . Estos singulares fenómenos, los atribuimos a la puesta en juego de mecanismos de reacción relacionados con los procesos de prototropía tautomérica implicados por las interconversiones azoicas-quinonhidrazónicas de la molécula del reactivo.

26.- El estudio espectrofotométrico de los procesos de decoloración experimentados por las soluciones perclóricas de "paladiazó", realizado al cabo de varios meses después de su preparación, parece indicar que, según el valor de acidez  $\text{H}_0$  del medio y de la concentración total del reactivo, pueden producirse los siguientes fenómenos: ausencia de reacciones secundarias; enriquecimiento progresivo de especies isoméricas presentes inicialmente en pequeña proporción; formación de productos de adición y/o oxidación con/por el ácido perclórico del medio, acompañándose tales procesos por la destrucción -en grado variable- de los grupos cromofóricos protonizados del reactivo, que en casos extremos puede conducir a la desaparición prácticamente cuantitativa de los mismos.

27.- Finalmente, se ha realizado el cálculo de los valores correspondientes a las 4 primeras constantes de disociación ( $K_7$ - $K_{10}$ ) protolítica del "paladiazó". Los valores  $K_7$  y  $K_8$ , correspondientes al equilibrio que se establece entre las especies  $[\text{H}_7\text{L}]$  y  $[\text{H}_8\text{L}]^{\pm}$  se han calculado recurriendo al empleo de un método gráfico muy similar al empleado por Schwarzenbach en relación con ciertos estudios referentes a ácidos aminopolicarboxílicos, mientras que, los valores  $K_9$  y  $K_{10}$ , correspondientes al equilibrio que se establece entre las especies complejas protónicas del "paladiazó"  $[\text{H}_9\text{L}]^+$  y  $[\text{H}_{10}\text{L}]^{2+}$  se han calculado a partir de la función  $\bar{E} = f(\text{H}_0, c_L, \lambda)$ , utilizando un método gráfico aproximado, muy sencillo, propuesto por Buděšínský.

IV. BRIEF ENGLISH SUMMARY  
=====

1.- The purity of different samples of chromotropic acid, commercially available, has been investigated in order to prepare a stock of the best possible starting materials to subsequently carry out the synthesis of different bisdiazarsenazo derivatives of said compound. The methods used for the purpose include: ion-exchange; alcalimetric titration by potentiometry; visible, ultraviolet and infrared spectrophotometry. It is concluded that it proves sufficient for the purpose to use disodium dihydrate chromotropic acid samples of some specific commercial firms as they are commonly supplied, without any previous purification process.

2.- The syntheses of the 1,8-dihydroxynaphthalen-3,6-disulfon-2,7-bis[(diaz-4)-phenylarsonic] and 1,8-dihydroxynaphthalen-3,6-disulfon-2,7-bis[(diaz-2)-phenylarsonic] acids are described. The former has been denominated "PALADIAZO" due to its great analytical sensitivity and selectivity to undergo reaction with Pd(II), while the latter is referred to under its commonly accepted "ARSENAZO III" denomination.

a) As an alternative to destroy excess nitrous acid in the diazotization stage of the synthesis between the diazonium salt of the arsanilic acids and the calcium chelate of chromotropic acid, we have attempted, seemingly for the first time, the use of sulfamic acid in substitution of the classical method based on the reiterative test of the reacting solutions against iodide-starch paper. This innovation has proved highly unsuccessful, since the finally obtained bisdiaz arsenazo compounds exhibited very unsatisfactory properties of thermal stability on drying.

b) A detailed description of the many experimental observations is included in connection with the preparation of 7 samples of "paladiaz" and 3 samples of "arsenazo III" in an attempt to establish the optimum conditions related to the syntheses of said compounds.

3.- The elemental As and N determinations have been carried out by resorting to the use of suitable slight modifications of the methods proposed by Tuckerman et al. and Ogg, respectively. The results obtained have been submitted to the usual statistical treatment from which it is concluded that they are good enough for the purpose, although no claim about their ultimate superiority over other potentially applicable methods is made. In our opinion, both methods are still far from supplying accurate results of the quality wanted, although their analytical precision (standard deviations) are quite satisfactory.



- 4.- The applicability of ion-exchange methods to carry out the quantitative transformation of the sodium or calcium salts of the compounds prepared into their free acid forms, has proved highly successful.
- 5.- The alcalimetric titration by potentiometry of the compounds prepared discloses the existence of two well-defined equivalence points, the first one corresponding to the neutralization of 4 acid groups, while the second one corresponds to the neutralization of 6 acid groups for "paladiazazo" and 5 acid groups for "arsenazo III" solutions. These characteristic differences are ascribed to the influence of the acid character of both reagents depending on the substitution position of the  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  groups on the same basic molecular structure. As a result of the p, p'- or o, o'- substitution by the arsonic groups, the relative differences in acidity between "paladiazazo" and "arsenazo III" become more pronounced for the  $\text{pK}_5$  and  $\text{pK}_6$  values.
- 6.- The ion-exchange technique has been used for the determination of the average number of acid groups split by both reagents upon their dissolution in pure water. While "paladiazazo" splits off 4 acid groups/mol, "arsenazo III" does an average number of 4,4, thereby additionally confirming the assumptions stated under paragraph 5 above.

"Paladiazazo" aqueous solutions exhibit a very curious behaviour upon ageing, since its average dissociated acid groups undergo a continuous and steady decrease with time, whose origin might be related to some phenolic oxidation process or, more probably, to a variation of the initial equilibrium state established between their different geometrical isomeres.
- 7.- The compounds prepared have been submitted to a very detailed study of their spectrophotometric properties in the ultraviolet, visible and infrared spectral regions.
- 8.- "Paladiazazo" exhibits 3 absorption bands in the visible spectral region with maxima located at 395, 540 and  $625\pm 5$  m $\mu$ , while "arsenazo III" has only two with maxima located at 395 and 540 m $\mu$  with molar absorptivities quite similar to those of "paladiazazo" at the same wavelengths.
  - a) A very curious observation has been made for aqueous "paladiazazo" solutions, since the ratio between its molar absorptivities at 540 and  $625\pm 5$  m $\mu$ , although approaching a value  $\approx 2$ , differ clearly from one sample to another instead of holding a constant value. This fact is ascribed to the existence of different isomeric compositions in all the compounds obtained.
  - b) From the consideration of the results furnished by suitable experiments, together with the available published data referring to bisdiazarsenazo derivatives homologous with "arsenazo III", it is concluded that the potential appearance of more

than one absorption band in the 540-660 m $\mu$  region has nothing to do with the type of substitution of the fundamental molecular structure of "arsenazo III", but it is to be considered rather as a common potential feature characteristic of all bisdiazarsenazo derivatives, as related to their varying isomeric composition.

- 9.- "Paladiazao" aqueous solutions exhibit two absorption bands in the U.V. region with maxima located at 305 and 220 m $\mu$ , while "arsenazo III" solutions have only one at 305 m $\mu$  of similar molar absorptivity as compared with "paladiazao". The absorption bands of both reagents in the U.V. region are considerably less pronounced than their main absorption band at 540 m $\mu$ .

- 10.- The infrared spectra of both compounds, obtained in solid phase by using the pellet technique with KBr, proved to be very similar although very complex with regards to the assignment of characteristic frequencies to the different functional groups, since a relatively small number of broad bands appear, masking the fine structure of the spectra upon whose identification the correct frequency assignment should be made. Nevertheless, it has proved possible to correlate some bands with the type of p, p'- or o, o'- substitution by the  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  groups on the molecular structure which is common to both compounds.

- 11.- The aqueous solutions of both reagents have been shown to keep unchanged for years, as concerning their analytical-physico-chemical properties, apart from the fact that they may eventually give rise to fungus formation when left standing during long time.

The aqueous "paladiazao" solutions disclose a curious spectrophotometric behaviour upon ageing, since the molar absorptivity ratio at 540 and 625+5 m $\mu$  exhibits a slow steady increase, whose origin is supposed to be related with the shifting of the isomeric interconversions with time.

- 12.- Simulated experiments carried out in order to investigate the influence of the addition of sulfamic acid on the thermal stability of the purest "arsenazo III" and "paladiazao" samples obtained have proved conclusively that a definite relationship exists between the presence of sulfamic acid and the "thermal degradation" phenomena observed for some of the reagent samples whose diazotization process in the syntheses has been carried out in the presence of said acid. In extreme cases, the thermal degradation phenomenon might lead to the obtention of slightly rosy-coloured products which contain a high amount of insoluble matter and exhibit an analytical-physico-chemical behaviour, departing sharply from that of the pure thermally-stable compounds. Consequently, the thermally degraded products (since their "degradation" takes place only upon drying to constant weight at 100-110°C) prove to be quite unsuitable for practical purposes.

13.- Sorption experiments of aqueous solutions of both types of reagents have been carried out on anion-exchange resins followed by differential elution with 2,5M NaClO<sub>4</sub> solutions. Against any expectancy, the effluent solutions exhibited considerably more alkaline pH values, different colours and quite different absorption spectra than those typical of the feeding solutions, not related with the protolytic equilibria of said compounds. Incidentally, strong bathochromic shifts were shown by the "paladiazoo" effluent solutions, while many of the "arsenazo III" solutions showed spectra with several absorption bands in the 540-660 mμ region. The comparison of these phenomena with other facts disclosed by the application of different techniques allows to conclude that the ion-exchange elution process gives rise to the obtention of isomeric mixtures of very different composition.

14.- Use has been made of the ascendent paper chromatographic technique to study the purity of the synthesized products. Binary, ternary and quaternary mobile phase solutions of varying polarity, based on water-alcoholic mixtures, have been employed in an attempt to discover a mixture of optimum developing properties. The structural isomeres "paladiazoo" and "arsenazo III" exhibit the same chromatographic R<sub>f</sub> values as shown by the chromatograms obtained using a 1:4 ethanol:water mobile phase in connection with a hydrophylic stationary phase (Whatmann No. 1 paper; R<sub>f</sub> = 0,82<sub>±</sub>0,025 at 25<sub>±</sub>1°C). In some cases up to 6 differently-coloured spots were observed on the chromatograms, whose origin is ascribed to the presumable separation of different isomeres of the bisdiazooarsenazo compounds.

15.- "Paladiazoo" and "arsenazo III" aqueous solutions exhibit very typical and strikingly pronounced spectral phototropisms and thermochromisms, whose existence - to the best of our knowledge - has not yet been reported. A great number of experiments has been carried out with non-monochromatic, unfiltered visible light (blue, green and red) by irradiation, cooling (0°C), heating (80°C), and dilution of aqueous solutions of these compounds, whereby the many interesting experimental facts collected can be summarized under the following points:

a) The phototropic or photochromic effects induced by irradiation with non-monochromatic, unfiltered visible radiation are more intense when irradiating with green light, which in the case of "paladiazoo" solutions gives rise to a pronounced hyperchromic effect in the secondary absorption band ( $\lambda_{\text{máx.}} = 625\pm 5 \text{ m}\mu$ ).

b) Two different kinetic phases can be clearly distinguished in these types of processes, the first one proceeding very quickly (isosbestic points absent) and the latter one very slowly (isosbestic points clearly defined).

c) The characteristic thermochromic or thermotropic effects derived from the cooling experiments at 0°C differ widely from one reagent to another. Thus, this type of treatment of "paladiazoo" solutions leads to results similar in nature to those described under paragraphs a) and b) above, although the intensity of the

phenomena induced is usually much more accentuated. In the case of "arsenazo III" solutions, the spectral variations might differ considerably from one experiment to another, all conditions being held constant, and might lead to more or less drastical spectral changes of the following types: appearance of a hyperchromic "bulge" of varying intensity in the 650 mμ region ("excitation" or "sensibilization" of this spectral region, while all other features of the original spectrum remain practically unchanged); pronounced bathochromic shift of the original main absorption band (540 mμ) accompanied by the appearance of a new absorption band whose maximum is located at 650 mμ (pink-coloured solutions, very similar to the typical "paladiazó" solutions); hybridization of the main absorption band which appears bathochromically shifted, giving rise to the appearance of a new absorption maximum at 600 mμ in addition to another one located at 655±5 mμ; total disappearance of the original main absorption band ( $\lambda_{\text{máx}} = 540 \text{ mμ}$ ) to give rise to a spectrum showing two distinct absorption bands with maxima located at 600 and 655±5 mμ, while the existence of a "shoulder" (submerged band) can be easily traced at 575±5 mμ. In this latter case the original red-crimson colour of the starting "arsenazo III" solution has turned deep-blue, its stability being quite comparable with time to that exhibited by the "normal" red-crimson "arsenazo III" solutions. The pH alkaline-shifts derived from these transformations are quite spectacular (up to 3 pH units!), their extent being greater, the greater the spectral variations involved.

d) The thermochromic effects produced by heating the reactive solutions at 80°C are quite different as well, depending on the particular reactive solution used. The initially pink-coloured "paladiazó" solutions might turn bluish under the treatment, whereby the two original absorption bands of maxima located at 540 and 625±5 mμ disappear completely, thus giving rise to a new broad band whose maximum is located at 600 mμ. However, after some weeks the bluish solution had turned pink again, the shape of its spectrum closely resembling that of the starting solution. On the other hand, the "arsenazo III" solutions submitted to the same treatment gave rise to the above-mentioned "blue" solution (maxima at 650±5 and 600 mμ; obtention of a "shoulder" at 575±5 mμ), which proved to be stable indefinitely timewise.

e) The investigation of the kinetics derived from these phenomena, working under conditions of constant wavelength setting whose value was suitably selected as inferred from previous observations, led to the clear confirmation of the existence of the two clearly-defined kinetic phases, discussed under paragraph b) above, the first one being very rapid (2,5-4 minutes), while the second one is very slow, extending indefinitely in the course of time. Judging from the appearance or absence of isosbestic points, it becomes immediate to conclude about the existence of two or more stereoisomers playing a role in the different kinetic phases of these types of phenomena, which is responsible for the characteristic irreproducibility that has been observed systematically by careful repetition of the same experiments, since somewhat different or drastically different end-states are usually obtained as a consequence of the particular treatment, as compared with the spectral states corresponding to the initial starting solutions.

f) The cooling experiments carried out at 0°C in connection with the phototropic effect caused by the own monochromatic light beam source of the spectrophotometer on the solutions investigated, seems to indicate the validity of Fischer's rule regarding the stereoisomeric interconversions which result as the more favoured in the sense of giving rise to the preferential formation of a given isomere when the solution becomes irradiated at the wavelength of the absorption maximum of the opposite geometrical isomere. This conclusion has been shown to apply repeatedly as inferred from the results collected after the performance of the kinetic experiments related with the cooling-irradiation experiments which have been recorded at suitable, fixed wavelength values as a function of time. As a matter of fact, "bluish" ("paladiazoo") or "blue" ("arsenazo III") solutions have been obtained more easily when the wavelength setting was placed in the vicinity of the main absorption maxima of the "pink" ("paladiazoo") or "red-crimson" ("arsenazo III") starting solutions (545±5 mμ). Curiously enough, the considered red-blue interconversion obtained so far exhibit quite different kinetic rates depending on the particular reagent: stable "arsenazo III" "blue" solutions are obtained very readily, while "paladiazoo" "bluish" solutions are obtained only after months upon the conclusion of the kinetic recording, whereby the process involved shows a characteristic low and steady progress rate.

g) A very striking fact is noted inasmuch as the "arsenazo III" "blue" solutions might be easily obtained with a rather small probability factor by simple dilution of more concentrated "stable" red-crimson starting solutions. The "blue" solutions obtained in this manner do, on the whole, exhibit properties quite similar to those shown by the "blue" solutions obtained by the other experimental means mentioned above.

h) Preliminary experiments carried out on the chemical and protolytic reactivity of the "arsenazo III" "blue" solutions indicate that the main properties exhibited by the red-crimson solutions remain substantially unchanged, although the former show specific and very curious additional properties which are ascribed to the varying electronic excitation states of the isomeric species involved in both types of solutions.

Since the univocal interpretation of the various phenomena observed does not seem feasible in very concrete terms, we consider it very probable that their nature must be related to a varying extent with the simultaneous participation of stereoisomeric interconversion equilibria of cis-cis, cis-trans and trans-trans types; azoio-quinonhydrazonic tautomeric equilibria; varying degree of intramolecular  $R-O-H-N=N-R'$  hydrogen bonding and, finally, very remarkable electronic excitation processes of the ground molecular states which may give rise to the formation of entirely new tautomeres of very high stability.

16.- The chemical reactivity of "paladiazoo" and "arsenazo III" solutions towards a great number of metal cations has been submitted to preliminary investigation. The data collected allow to conclude that "arsenazo III" is considerably more reactive than "paladiazoo", although, on the other hand, the latter exhibits a very interesting analytical selectivity to undergo reaction with Pd(II).

a) Both reagents give rise to a very sensitive and characteristic metallochromic reaction with Pd(II) whereby "paladiazoo" builds greyish-blue solutions while "arsenazo III" builds bluish-green ones. Neither of these reactions have been reported until the performance of the experimental work associated with the present contribution and the description of their main analytical-chemical aspects has been the subject of two recent publications in the ordinary chemical literature, as referred to the "paladiazoo"-Pd(II)-H<sub>2</sub>O and "arsenazo III"-Pd(II)-H<sub>2</sub>O systems.

b) Considerable progress has also been made recently on these questions, although for the sake of brevity its inclusion has not been foreseen in the present contribution. We intend to give proper diffusion to our last findings in several papers which will be published in due time.

c) With regards to the practical application of spectrophotometric methods based on the analytical use of "paladiazoo" and "arsenazo III" to carry out the determination of Pd(II) traces in ores of the platinum metal group as well as in technical palladium catalysts deposited on a number of inorganic inert supports of great specific surface, this theme is actually under full course of development in connection with a new Doctoral Thesis being carried out in this same Department of Analytical Chemistry.

- 17.- The instability constants ( $K_6-K_1$ ) of "paladiazoo" have been calculated in aqueous medium by using mathematical and graphical spectrophotometric methods based on the detailed investigation of the isosbestic points exhibited by the system in the 1-13 pH region.
- 18.- The last protolytical instability constant  $K_1$  of "paladiazoo" has been calculated additionally in concentrated NaOH media by using a graphical spectrophotometric method originally proposed by Schwarzenbach. Incidentally, the spectrophotometric features of the "paladiazoo"-NaOH system have been investigated in the visible region in connection with the determination of  $K_1$  up to a concentration  $\approx 17M$  NaOH.
- 19.- A very detailed investigation of the physico-chemical properties of "paladiazoo" has been carried out in perchloric acid medium by systematically resorting to the use of the Hammett  $H_0$  acidity function as a means to ascertain the hydrogen ion activity of the particular solutions. The behaviour of "paladiazoo" in the 0,1-11,6M HClO<sub>4</sub> range has proved to be extremely complex and interesting.
- 20.- It is concluded that "paladiazoo" behaves as a semicolloidal amphoteric electrolyte, whose isoelectric point is placed at a 3,5M HClO<sub>4</sub> concentration exhibiting a minimum solubility value at this point  $4,63 \cdot 10^{-6}M$  (3,60 mg/l) as inferred from the application of

a spectrophotometric method based on the isosbestic points built by the reagent in concentrated perchloric acid media. The colloidal and amphoteric properties of "paladiaz" result in the establishment of very critical stability conditions for the perchloric reagent solutions since they lead to a varying extent of precipitation within the 0,5-5,5M  $\text{HClO}_4$  concentration range, if the reagent concentration is greater than  $1,25 \cdot 10^{-5}\text{M}$ .

21.- From the spectrophotometric study of the behaviour of "paladiaz" in perchloric acid medium evidence is gained on the existence of a series of successive protonization equilibria as depicted by the sharp colour variations as well as by the appearance of a number of isosbestic points exhibited by the reagent solutions as the acidity increases progressively.

a) Aqueous "paladiaz" solutions are pink while turning progressively indigo, bluish, bluish-green, greenish-blue, green and finally emerald-green (protonization of the 8 reagent acid groups plus the 2 strongly nucleophilic diazo groups) as the  $\text{H}_0$  value increases.

b) However, aside from the typical protonization processes occurring in perchloric acid medium, secondary reactions play an important role in the overall kinetic picture of the system as derived from the interactions of  $\text{HClO}_4$  with "paladiaz", wherefrom intense colour-fading processes cause a concurrent influence, which in extreme cases might lead to the practical quantitative destruction of the protonized chromophoric groups of the reagent. The kinetics of these side-processes are conversely related in a very critical way to the overall reagent concentration, and the concurrence of the discolouration processes with the protolytical kinetic processes poses a number of serious difficulties which hinder to a great extent the quantitative treatment of the overall protolytic picture of the system considered.

c) As a result of the great kinetic complexity of the system, we have been compelled to select an "optimum kinetic moment" (48-96 hrs.) to record the visible spectral region of the many "paladiaz" solutions investigated within the 0,1-11,6M  $\text{HClO}_4$  concentration range upon which the mathematical treatment of the system has been based.

22.- Great difficulties have been encountered for the conclusive interpretation of said "optimum" collection of spectra, which we presume to be derived from the simultaneous concurrence of reaction mechanisms of the following types: formation of intramolecular  $\text{R}-\text{O}-\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$  hydrogen bonds; azoic-quinonhydrazonic tautomeric equilibria; formation of conjugated acids by the diazo groups; protonization of the sulfonic groups; presence of tautomeric equilibria exhibiting ill-established characteristics; the possible occurrence of excitation phenomena of the molecular ground states and finally, the formation of addition and/or oxidation products resulting from the interaction of the reagent with  $\text{HClO}_4$ , these last types of phenomena being specially accentuated when dealing with very

concentrated perchloric acid solutions.

The univocal establishment of the acidity range where the different above-mentioned factors predominate is very difficult -if at all possible- judging only from the basis of the very sharp and progressive spectral changes observed.

23.- Perchloric "paladiaz" solutions do not become sorbed either on resin anion or cation exchangers, except for the very narrow 1,5-2M  $\text{HClO}_4$  acidity interval where simultaneous sorption on both types of exchangers has been shown to take place to a very slight extent, whose origin it has not been possible to establish. Subsequent washing of the resin columns with pure water results in the quick and quantitative elution of the tiny amounts of the reagent fixed.

24.- Extremely interesting appears the percolation of "paladiaz" perchloric solutions through silica gel layers. In this case a "rosy" component becomes sorbed, whose subsequent elution is carried out quantitatively ("green" eluates) by using 9,5-11,6M  $\text{HClO}_4$  solutions.

a) Maximum sorption has been observed to take place exactly at the same acidity value corresponding to the isoelectric point of "paladiaz" ( $\text{HClO}_4$  3,5M;  $\text{H}_0 = -1,55$ ), wherefrom we conclude that the sorption mechanism might be of molecular sorption type of the  $[\text{HgL}]^{\pm}$  amphoteric "paladiaz" species on the  $\text{SiO}_2$  layer.

b) A very detailed spectrophotometric study of the protonization equilibria of the species present in the "green" eluates -obtained from the elution of the "rosy" sorption spot- has been carried out within a very wide acidity interval. The many curious experimental facts collected seem to indicate that the components present in the "rosy" sorption spot, subsequently fully protonized through their elution process with concentrated  $\text{HClO}_4$ , constitute one or a mixture of several stereoisomers which are present in minor amounts in the "paladiaz" starting solutions. Although not conclusively established so far, we assume that the nature of said enriched isomeric less-abundant "paladiaz" component(s) might be related with the predominance of cis-cis and/or cis-trans isomeric species.

c) The spectrophotometric investigation of the starting and effluent ( $\text{SiO}_2$  column) perchloric "paladiaz" solutions has proved that the sorption of the "rosy" component by the silica gel layer does not give rise to appreciable modifications of the generic properties of reagents solutions, except for the fact that the stability of the effluent solutions becomes sharply decreased leading to the appearance of precipitations after elapsing a brief time.

d) Suitable experiments have proved that the "rosy" component, quantitatively eliminated from the "paladiaz" starting solu-



tions through percolation over silica gel layers, are reconstructed very slowly with time from the isomeric "paladiaz" species present in the effluent solutions, thereby proving the reversibility of the isomeric equilibria originally established between the "paladiaz" stereo-isomers.

25.-

Very remarkable features exhibit the protolytic equilibria of "paladiaz" as established in aqueous perchloric solutions of low acidity, with regards to the extremely slow kinetics of the corresponding equilibria, which show a sharp minimum at about pH 1,20. The occurrence of said phenomena is inferred from the variations disclosed by certain spectral regions with changing pH while the remaining visible spectral region remains practically unchanged, irrespectively of the pH change induced into the system. Only after long time (some weeks or months) the sign of the variations observed originally in the changed and unchanged spectral regions undergo a pronounced reversal, thus testifying the kinetical inertness of the protolytic equilibria involved.

The same experimental facts are observed whether or not the "paladiaz" solutions have been percolated previously through a silica gel layer.

The nature of these curious phenomena is supposedly related to the tautomeric equilibria involving azoic-quinonhydrazonic inter-conversions exhibiting very slow kinetic features causing the "inertness" stated when trying to approach the equilibrium from both sides. On the other hand, protonization reactions of the diazo as well as of the sulfonic groups are considered to proceed very quickly, if not instantaneously.

26.-

The spectrophotometric investigation of the colour-fading phenomena observed in perchloric acid "paladiaz" solutions upon ageing has been submitted to further study 6 months after the preparation of two series of solutions whose overall reagent concentration differed slightly. The results obtained seem to point out that, depending on the particular  $H_0$  acidity values, as well as on the overall reagent concentration, the following side-processes might take place: absence of secondary reactions; progressive enrichment of isomeric species present in the "paladiaz" starting solutions as minor components; formation of addition or/and oxidation products as a result of the chemical interaction of the reagent with concentrated perchloric acid.

All these potentially possible processes are usually accompanied by a more or less pronounced destruction of the protonized chromophoric groups of the reagent which in extreme cases might become quantitatively decomposed.

27.-

Finally, the calculation of the four first protolytic instability constants ( $K_{10}-K_7$ ) of "paladiazon" have been calculated in strong perchloric acid media.  $K_7$  and  $K_8$  values, accounting for the equilibria established between the  $[H_6L]^{2-}$ ,  $[H_7L]^-$  and  $[H_8L]^\pm$  species, have been calculated in connection with a graphical spectrophotometric method, which is rather similar to the potentiometrically-based graphical method developed by Schwarzenbach for the calculation of the successive stability constants of a number of aminopolycarboxylic acids. On the other hand,  $K_9$  and  $K_{10}$  "paladiazon" values, corresponding to the equilibria established between the zwitterionic  $[H_8L]^\pm$  and the  $[H_9L]^+$  and  $[H_{10}L]^{2+}$  proton complex species have been calculated by a simple graphic method based on the  $\bar{E} = f(H_0, c_L, \lambda)$  function, originally proposed by Buděšínský for the general case implied by the determination of pK values in polyprotid metallochromic acid dyes.

*J. A. Perry Mustermann*

V.    B I B L I O G R A F I A  
=====

BIBLIOGRAFIA  
=====

- 1.- V.I. KUZNETSOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 31, 895 (1941)
- 2.- S.B. SAVVIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 127 (6), 1231 (1959)
- 3.- S.B. SAVVIN, Zh. Analit. Khim. 17 (7), 785 (1962)
- 4.- D.W. OCKENDEN, Report U.K.A.E.A. IGO-R/W-2 (1958)
- 5.- S.B. SAVVIN, YU. M. DEDKOV, Zh. Analit. Khim. 19 (1), 21 (1964)
- 6.- B. BUDEŠINSKY, K. HAAS, Coll. Czech. Chem. Comm. 29, 2758 (1964)
- 7.- B. BUDEŠINSKY, K. HAAS, D. VRZALOVÁ, Coll. Czech. Chem. Comm. 30, 2373 (1965)
- 8.- A.I. CHERKESOV, N.M. ALYKOV, Zh. Analit. Khim. 20 (12), 1312 (1965)
- 9.- B. BUDEŠINSKY, K. HAAS, Z. anal. Chem. 210 (4), 263 (1965)
- 10.- A.K. MAJUMDAR, A.B. CHATTERJEE, J. Ind. Chem. Soc. 42 (4), 241 (1965)
- 11.- A.K. MAJUMDAR, A.B. CHATTERJEE, Talanta 13, 821 (1966)
- 12.- O. NAVRATIL, Chem. Listý 60 (4), 451 (1966)
- 13.- V.I. KUZNETSOV, Zh. Obshch. Khim. 20, 807 (1950)
- 14.- V.I. KUZNETSOV, Zh. Obshch. Khim. 20, 816 (1950)
- 15.- V.I. KUZNETSOV, Uspek. Khim. 21, 175 (1952)
- 16.- S.B. SAVVIN, Talanta 8, 673 (1961)
- 17.- S.B. SAVVIN, U.P. VOLYNETS, Zh. Neorgan. Khim. 8, 2470 (1963)
- 18.- S.B. SAVVIN, Uspek. Khim. 32, 195 (1963)
- 19.- S.B. SAVVIN, Talanta 11, 7 (1964)
- 20.- A.A. NEMODRUK, Zh. Analit. Khim. 14, 260 (1959)
- 21.- A.A. NEMODRUK, Zh. Analit. Khim. 19 (7), 790 (1964)
- 22.- V.A. NAZARENKO, E.A. BIRYUK, Ukr. Khim. Zh. 29 (2), 198 (1963)
- 23.- A.K. BABKO, Zavodsk. Lab. 27, 771 (1961)
- 24.- B. BUDEŠINSKY, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 2902 (1963)
- 25.- B. BUDEŠINSKY, Z. anal. Chem. 202 (2), 96 (1964)
- 26.- B. BUDEŠINSKY, Z. anal. Chem. 202 (6), 401 (1964)
- 27.- B. BUDEŠINSKY, Z. anal. Chem. 207 (2), 105 (1965)

- 28.- S.B. SAVVIN, "Arsenazo III. Metody fotometricheskogo Opredeleeniya redkikh i aktinidnykh Elementov", Mosou, Atomizdat., (1966)
- 29.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE, F. BURRIEL MARTÍ, Anal. Chim. Acta 37, 62 (1967)
- 30.- A.A. NEMODRUK, N.E. KOCHETKOVA, Zh. Analit. Khim. 21 (4), 427 (1966)
- 31.- O.A. CHING PUENTE, Bol. Soc. Quím. Perú 28 (2), 78 (1962)
- 32.- V.I. KUZNETSOV, S.B. SAVVIN, Mitteilungsblatt Chem. Ges. in D.D.R., Anal. Chem. Sond. 161 (1960)
- 33.- V.I. KUZNETSOV, S.B. SAVVIN, Radiokhimiya 3 (1), 79 (1961)
- 34.- L. SOMMER, Z. anal. Chem. 164 (3), 299 (1958)
- 35.- L. SOMMER, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 2393 (1963)
- 36.- A. OKÁK, L. SOMMER, Coll. Czech. Chem. Comm. 22, 433 (1957)
- 37.- L. SOMMER, Bull. soc. chim. France 1959, 862
- 38.- M. SAKAGUCHI, A. MIZOTE, H. MIYATA, K. TOEI, Bull. Chem. Soc. Japan 36 (8), 885 (1963)
- 39.- J. HELLER, G. SCHWARZENBACH, Helv. Chim. Acta 34, 1876 (1951)
- 40.- E. HÖGFELDT, J. Chromatog. 12, 112 (1963)
- 41.- V.I. KUZNETSOV, A.A. NEMODRUK, Zh. Obshch. Khim. 26, 3285 (1956)
- 42.- W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1959 (5), 670
- 43.- W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1963 (1), 52
- 44.- M.M. TUCKERMAN, J.H. HODECKER, B.C. SOUTHWORTH, K.D. FLEISCHER, Anal. Chim. Acta 21 (5), 463 (1959)
- 45.- R.D. STRICKLAND, C.M. MALONEY, Anal. Chem. 29 (2), 1870 (1957)
- 46.- R.L. McCUTCHEN, USAEC Master Analytical Manual TID-7015 (Sect. 1), Method 10060
- 47.- L. OGG, J. Assocn. Off. Agr. Chem. 43 (3), 689 (1960)
- 48.- ANÓNIMO, "Some laboratory methods currently used at the Royal Institute of Technology", Stockholm, july 1959
- 49.- G.S. LIBINSON, E.M. SAVITSKAYA, Zh. Prikl. Khim. 39 (7), 1664 (1966)
- 50.- S. ABBEY, Anal. Chim. Acta 30, 176 (1964)
- 51.- P. PISTEK, J. RAIS, M. KYRS, Z. physik. Chem. 232, 103 (1966)
- 52.- I.P. ALIMARIN, V.I. FADEEVA, Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim. 18 (4), 67 (1963)
- 53.- B. BUDEŠINSKÝ, D. VRZALOVÁ, Z. anal. Chem. 210 (3), 161 (1965)

- 54.- H. ZOLLINGER, "Chemie der Azofarbstoffe", Birkhäuser Verlag, Basel & Stuttgart, 1958.
- 55.- A. SHIMADA, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 301 (1960)
- 56.- B. BUDESINSKY, Z. anal. Chem. 207 (4), 247 (1965)
- 57.- L.P. HAMMETT, "Physical organic chemistry", McGraw-Hill, New York (1940)
- 58.- W.R. BRODE, J.H. GOULD, G.M. WYMAN, J. Am. Chem. Soc. 74, 4641 (1952)
- 59.- E. FISCHER, M. FRANKEL, R. WOLOVSKI, J. Chem. Phys. 23 (7), 1367 (1955)
- 60.- E. FISCHER, Y. FREI, J. Chem. Phys. 27 (1), 328 (1957)
- 61.- W.R. BRODE, I.L. SELDIN, P.E. SPOERRI, G.M. WYMAN, J. Am. Chem. Soc. 77, 2762 (1955)
- 62.- E.M. FISCHER, M. FRANKEL, R. WOLOVSKI, J. Chem. Phys. 23, 1367 (1955)
- 63.- MRINMOYEE DAS, SADHAN BASU, Proc. Natl. Inst. Sci. India, Pt. A 30, 533 (1964)
- 64.- S.P. SANGAL, A.K. DEY, J. Ind. Chem. Soc. 41 (4), 306 (1964)
- 65.- S.P. SANGAL, A.K. DEY, Mikrochem. J. 7 (3), 257 (1963)
- 66.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE, F. BURRIEL MARTÍ, Anal. Chim. Acta 37, 49 (1967)
- 67.- "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Publishing House, 44th Edition (1963)
- 68.- H.L. SCHLÄFER, O. KLING, Angew. Chem. 21, 667 (1956)
- 69.- O. KLING, H.L. SCHLÄFER, Z. Elektrochem. 65, 142 (1961)
- 70.- M.D. COHEN, E. FISCHER, J. Chem. Soc. 3044 (1962)
- 71.- E. KWIATKOWSKII, Roczniki Chemii 40, 177 (1966)
- 72.- E. ASMUS, A. BULL, F. WOLLSDORF, Z. anal. Chem. 193, 81 (1963)
- 73.- H.L. SCHLÄFER, "Komplexbildung in Lösung", Springer Verlag (1961)
- 74.- W.R. BRODE, J. Am. Chem. Soc. 46, 581 (1924)
- 75.- A. THIELE, Fortschr. Chem. Phys. physik. Chem. 18 (13), 38 (1924)
- 76.- B. BUDESINSKY, Z. anal. Chem. 195 (5), 324 (1963)
- 77.- B. BUDESINSKY, J. GUROVIĆ, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 1154 (1963)
- 78.- M.K. AKHMEDLI, T.R. BABAEVA, Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ., Ser. Khim. Nauk (3), 31 (1965)

- 79.- V. SUK, V. MIKETUKOVÁ, Coll. Czech. Chem. Comm. 24, 3629 (1959)
- 80.- V. SUK, Coll. Czech. Chem. Comm. 31, 3127 (1966)
- 81.- N.P. KOMAR, Dokl. Akad. Nauk SSSR 72 (3), 535 (1950)
- 82.- N.P. KOMAR, Trud. Inst. Khim. Kharkovsk. Univ. 8, 51 (1951)
- 83.- A.E. KLYGIN, V.K. PAVLOVA, Zh. Analit. Khim. 14 (2), 167 (1959)
- 84.- A.I. BUSEV, G.E. LUNINA, Zh. Analit. Khim. 21 (1), 13 (1966)
- 85.- A.I. CHERKESOV, N.M. ALYKOV, Zh. Analit. Khim. 20 (12), 1312 (1965)
- 86.- J. KORBEL, B. KAKÁČ, Coll. Czech. Chem. Comm. 23, 889 (1958)
- 87.- G. SCHWARZENBACH, R. SULZBERGER, Helv. Chim. Acta 27, 348 (1944)
- 88.- L.P. HAMMETT, A.J. DEYRUP, J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932)
- 89.- K. BOWDEN, Chem. Revs. 66 (2), 119 (1966)
- 90.- A. ÅGREN, Acta Chem. Scand. 9, 49 (1955)
- 91.- F. SEEL, "Atomic structure and chemical bonding", Chapman & Hall Ltd. (1965)
- 92.- B. BUDESÍNSKÝ, S.B. SAVVIN, Z. anal. Chem. 214 (3), 189 (1965)
- 93.- B. BUDESÍNSKÝ, K. HAAS, Z. anal. Chem. 214 (5), 325 (1965)
- 94.- G.S. PEARSON, "Perchloric acid: A review of the physical and inorganic Chemistry", Techn. Memo RPE 352, Rocket Propulsion Estab., Westcott, England.
- 95.- J.G. DAWBER, Chem. Comm. 3 (1966)
- 96.- J.W. AKITT, A.K. COVINGTON, J.G. FREEMAN, T.H. LILLEY, Chem. Comm. 349 (1965)
- 97.- M.A. PAUL, F.A. LONG, Chem. Revs. 57 (1), 1 (1957)
- 98.- M.A. PAUL, F.A. LONG, ASTM spec. publ. No. 190
- 99.- T.G. BONNER, J.C. LOCKHART, J. Chem. Soc. 2840 (1957)
- 100.- K. YATES, H. WAI, J. Am. Chem. Soc. 86, 5408 (1964)
- 101.- S.P. SANGAL, A.K. DEY, J. Sci. Ind. Res. 21B (12), 600 (1962)
- 102.- A.K. MUKHERJI, A.K. DEY, Koll. Z. 158 (2), 147 (1958)
- 103.- S.P. SANGAL, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1349 (1963)
- 104.- A.A. NEMODRUK, YU. P. NOVIKOV, A.M. LUKIN, I.D. KALININA, Zh. Analit. Khim. 16 (8), 180 (1961)
- 105.- K.A. KRAUS, D.C. MICHELSON, F. NELSON, J. Am. Chem. Soc. 81, 3204 (1959)
- 106.- V. KOURIM, J. ZEMANOVA, H. PANKOVÁ, Jaderna energie 10, 47 (1964)

- 107.- J. KRTIL, Z. KOLÁŘIK, Coll. Czech. Chem. Comm. 30, 824 (1965)
- 108.- S. ÅHRLAND, I. GRENTHE, B. NOREN, Acta Chem. Scand. 14, 1059 (1960)
- 109.- S. ÅHRLAND, I. GRENTHE, B. NOREN, Acta Chem. Scand. 14, 1077 (1960)
- 110.- R. CALETKA, M. KYRŠ, J. RAIS, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1443 (1964)
- 111.- H. W. KOHLSCHÜTTER, S. MIEDTANK, H. GETROST, Z. anal. Chem. 192, 381 (1963)
- 112.- H.W. KOHLSCHÜTTER, E. KALIPPKE, Z. physik. Chem. Abt. B 42, 249 (1939)
- 113.- H.W. KOHLSCHÜTTER, H. GETROST, S. MIEDTANK, Z. anorg. allg. Chem. 308, 190 (1961)
- 114.- H.W. KOHLSCHÜTTER, H. GETROST, G. HOFMANN, H.H. STAMM, Z. Anal. Chem. 166, 262 (1959)
- 115.- R. CALETKA, M. KYRŠ, Coll. Czech. Chem. Comm. 29, 1150 (1964)
- 116.- J. RAIS, M. KYRŠ, Coll. Czech. Chem. Comm. 30, 983 (1965)
- 117.- J. RAIS, M. KYRŠ, R. CALETKA, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 463 (1965)
- 118.- R. CALETKA, M. KYRŠ, J. RAIS, Czech. Akad. Report UJV 1079/64
- 119.- M. RODRIGUEZ PARRA, A. URIARTE HUEDA, B. LOPEZ PEREZ, Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím. 62 (B), 1275 (1966)
- 120.- H.W. KOHLSCHÜTTER, G. HOFFMANN, Z. anorg. allg. Chem. 327 (1-2), 51 (1964)
- 121.- H.W. KOHLSCHÜTTER, W. KATZENMAGER, Z. anorg. allg. Chem. 329 (1-6) 163 (1964)
- 122.- H.W. KOHLSCHÜTTER, K. UNGER, K. VOGEL, Makrom. Chem. 93, 1 (1966)
- 123.- R. ZSIGMONDY, "Lehrbuch der Kolloidchemie", Leipzig 1912
- 124.- H.W. KOHLSCHÜTTER, A. RISCH, K. UNGER, K. VOGEL, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69 (9-10), 849 (1965)
- 125.- V.A. ZHARIKOV, E.M. MAKSAKOVA, Izd. Priir. Tekhn. Mineralobrazov, Mater. Soveshch., 7th. Lvov 1964, 97
- 126.- A.P. DUSHINA, V.B. ALEVSKOVSKII, "Silikagel: Neorganicheski Kationit", Leningrad, Gos. Nauchn.- Techn. Izd. Khim. Lit., 1963
- 127.- I.E. STARIK, "Osnovy Radiokhimi", Izd. Akad. Nauk SSSR, Mosú, 1959, pag. 95
- 128.- R. KUHN, F. BÄR, Liebigs Ann. Chem. 516, 143 (1935)
- 129.- E. SAWICKI, J. Org. Chem. 23, 532 (1958)
- 130.- M.I. VINNIK, N.B. LIBROVICH, Tetrahedron 22 (9), 2945 (1966)
- 131.- B. REHÁK, J. KÜRBL, Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 797 (1958)



- 132.- G. SCHWARZENBACH, A. WILLI, R.O. BACH, *Helv. Chim. Acta* 30, 1303 (1947)
- 133.- B. BUDĚŠINSKY, K. HAAS, *Acta Chim. Hung.* 39 (1), 7 (1963)
- 134.- Y. HIRSCHBERG, *Bull. Res. Council Israel* 7A (4), 1958
- 135.- Y. HIRSHBERG, *J. Chem. Phys.* 27 (3), 758 (1957)
- 136.- Y. HIRSCHBERG, *Compt. Rend.* 231, 903
- 137.- Y. HIRSCHBERG, E. FISCHER, *J. Chem. Soc.* 297, 3129 (1954)
- 138.- TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 54, 42 (1950)
- 139.- A. WELLER, *Z. Elektrochem.* 56, 662 (1952)
- 140.- K. BREITSCHWERDT, A. WELLER, *Z. Elektrochem.* 64, 5 (1960)
- 141.- G. JACKSON, G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. (London)* 260, 13 (1961)
- 142.- H.H. JAFFÉ, H. LLOYD JONES, *J. Org. Chem.* 30 (4) 964 (1965)
- 143.- M. L. BHAUMIK, R. HARDWICK, *J. Chem. Phys.* 39, 1595 (1963)
- 144.- E.L. WEHRY, L.B. ROGERS, *Spectrochim. Acta* 21 (11), 1976 (1965)
- 145.- W. BARTOK, P.J. LUCHESSI, N.S. SNIDER, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1842 (1962)
- 146.- J.C. HAYLOCK, S.F. MASON, B.E. SMITH, *J. Chem. Soc.* 4897 (1963)
- 147.- H.H. JAFFÉ, D.L. BEVERIDGE, H. LLOYD JONES, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2932 (1964)
- 148.- E. BALLARD, J.W. EDWARDS, *Spectrochim. Acta* 20 (8), 1275 (1964)
- 149.- R.H. ELLERHORST, H.H. JAFFÉ, A.L. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5342 (1966)
- 150.- H.H. JAFFÉ, H. LLOYD JONES, M. ISAKS, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2934 (1964)
- 151.- H.H. JAFFÉ, *Chem. Revs.* 53, 191 (1953)
- 152.- D.D. ROSEBROOK, W.W. BRANDT, *J. Phys. Chem.* 70 (12), 3857 (1966)
- 153.- P. BASSIGNANA, C. COGROSSI, *Tetrahedron* 20, 2361 (1964)
- 154.- W.R. BRODE, "Recent advances in the chemistry of colouring matters" *Chem. Soc. Special Publication*, No. 4, 8 (1956)
- 155.- G.M. BADGER, R.G. BUTTERY, *J. Chem. Soc.* 2156 (1953)
- 156.- H.H. JAFFÉ, M. ORCHIN, "Theory and applications of ultraviolet spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc., 1964
- 157.- A. BURAWOY, *J. Chem. Soc.* 1865 (1937)
- 158.- G.M. BADGER, G.E. LEWIS, *J. Chem. Soc.* 2151 (1953)

- 159.- G.M. BADGER, J.H. SEIDLER, B. THOMSON, J. Chem. Soc. 3207 (1951)
- 160.- M.I. VINNIK, Usp. Khim. 35 (11), 1922 (1966)
- 161.- O. WALLACH, Ber. 13, 525 (1880)
- 162.- CHI-SUN-HAHN, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 84, 946 (1962)
- 163.- J.G. SEN GUPTA, Anal. Chem. 39 (1), 18 (1967)
- 164.- L.S. MERIWETHER, E.C. BREITNER, C.L. SLOAN, J. Am. Chem. Soc. 87, 4441 (1965)
- 165.- M. KASHA, Far. Soc. Diss. 2, 14 (1950)
- 166.- H. McCONNELL, J. Chem. Phys. 20, 700 (1952)
- 167.- G.J. BREALEY, M. KASHA, J. Am. Chem. Soc. 77, 4462 (1955)
- 168.- S. HUNIG, O. ROSENTHAL, Liebigs Ann. Chem. 592, 161 (1955)
- 169.- G.C. PIMENTEL, J. Am. Chem. Soc. 79, 3323 (1957)
- 170.- P. RUGGLI, P. JENSEN, Helv. Chim. Acta 18, 624 (1935)
- 171.- G.S. HARTLEY, Nature 140, 281 (1937)
- 172.- G.S. HARTLEY, J. Chem. Soc. 633 (1938)
- 173.- A.C. COOK, J. Chem. Soc. 876 (1938)
- 174.- G.M. BADGER, R.G. BUTTERY, G.E. LEWIS, J. Chem. Soc. 2143 (1954)
- 175.- J.H. COLLINS, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 84, 4708 (1962)
- 176.- D.L. WEBB, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 86, 2419 (1964)
- 177.- D. WEBB, H.H. JAFFE, Tetrahedron Letters 28, 1875 (1964)
- 178.- E.L. KING, R.R. WALTERS, J. Am. Chem. Soc. 74, 4471 (1952)
- 179.- J. BJERRUM, A. JENSEN, F. WOLDBYE, "XV Congreso Internacional de Química Pura e Aplicada", "Actas do Congresso, Vol. III, Sessão VIII-5", Lisboa
- 180.- A. JENSEN, J. BJERRUM, F. WOLDBYE, Acta Chem. Scand. 12, 1202 (1958)
- 181.- F. WOLDBYE, Acta Chem. Scand. 12, 1079 (1958)
- 182.- P.A. LEERMAKERS, H.T. THOMAS, J. Am. Chem. Soc. 87, 1620 (1965)
- 183.- P.A. LEERMAKERS, L.D. WEIS, H.T. THOMAS, J. Am. Chem. Soc. 87, 4403 (1965)
- 184.- L.D. WEIS, B.W. BOWEN, P.A. LEERMAKERS, J. Am. Chem. Soc. 88, 3176 (1966)

- 185.- P.A. LEERMAKERS, H.T. THOMAS, L.D. WEIS, F.C. JAMES, J. Am. Chem. Soc. 88, 5075 (1966)
- 186.- A.I. BIGGS, Trans. Far. Soc. 50, 880 (1954)
- 187.- F. GERSON, E. HEILBRONNER, Helv. Chim. Acta 41 (6), 1444 (1958)
- 188.- F. GERSON, J. SCHULZE, E. HEILBRONNER, Helv. Chim. Acta 41 (6), 1463 (1958)
- 189.- M.K. AKHMEDLI, F.B. IMAMVERDIEVA, Azerb. Khim. Zh. 1966 (3), 122
- 190.- SI-YUNG-YEH, H.H. JAFFE, J. Org. Chem. 24, 717 (1959)
- 191.- F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN, B.M. WEPSTER, Helv. chim. Acta 43 (7), 1889 (1960)
- 192.- M. EIGEN, J. SCHOEN, Z. phys. Chem. 3, 126 (1955)
- 193.- E. GRUNWALD, A. LOEWENSTEIN, S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. 27, 630 (1957)
- 194.- W.S. LAYNE, H.H. JAFFE, H. ZIMMER, J. Am. Chem. Soc. 85, 1816 (1963)
- 195.- D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. 612, 131 (1958)
- 196.- H.H. JAFFE, R.W. GARDNER, J. Am. Chem. Soc. 80, 319 (1958)
- 197.- SI-YUNG YEH, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 81, 3279 (1959)
- 198.- SI-YUNG YEH, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 81, 3283 (1959)
- 199.- M. ISAACS, H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 86, 2209 (1964)
- 200.- G. CILENTO, J. Org. Chem. 24, 2015 (1959)
- 201.- G. CILENTO, Chem. Revs. 60, 147 (1960)
- 202.- F.W. KUSTER, Z. anorg. Chem. 13, 135 (1897)
- 203.- F.W. KUSTER, Jahrb. Chem. 7, 64 (1898)
- 204.- G. BREDIG, Z. phys. Chem. 13, 323 (1894)
- 205.- G. BREDIG, Z. Elektrochem. 6, 35 (1899)
- 206.- N. BJERRUM, "Selected Papers", pág. 175, Einar Munksgaard, Copenhagen 1949

VI.    E R R A T A  
=====

<u>Página</u>	<u>Línea</u>	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
2	15	diferenciadas	diferenciadas:
23	14	absorbido	adsorbido
34	26	dilución a 21°	dilución a 2 l.
45	25	recurriendo a varias	recurriendo a introducir varias
58	27	observado algunos casos	observado en algunos casos
62	12	delgado estrat	delgado estrato
82	12	del estado previo	del estadio previo
83	16	prescindiendo de los	prescindiendo de considerar los
88	18	el estrado de fijación	el estrato de fijación
97	14	complicado a constar	complicado, o constar
99	20	los obtenidos	las obtenidas
112	17	recurriendo a diversos	recurriendo al empleo de diversos
113	11	( 30 segundos)	( ~30 segundos)
128	26	"sensibilizada" por dilución	("sensibilizada" por dilución)
130	16	obtenidos en mayor escala	obtenidos, operando en mayor escala
133	6	reaccione claramente	reacciona claramente
135	7	soluciones de paladiazó	soluciones de paladio
139	16	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
140	5	por valores pK	por exhibir valores de pK
144	18	representar los coeficientes	representar gráficamente los valores de los coeficientes
148	13	pH 13	pH > 13
148	16	pH 1	pH < 1
155	15	captación de un protón	captación sucesiva de un protón
166	3	(fig. 31)	(fig. 32)

<u>Página</u>	<u>Línea</u>	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
166	9	no permitió la obtención	no permitió llegar a la obtención
169	19	de pH = 1	de pH $\approx$ 1
172	23	H <sub>O</sub> -0,80	H <sub>O</sub> $\approx$ -0,80
173	18	-0,4 $\pm$ H <sub>O</sub> = 2,7	-0,4 $\pm$ H <sub>O</sub> $\leq$ -2,7
174	9	sobrenadantes de todas	sobrenadantes centrifugados de todas
176	17	nada de los complicadas	nada de las complicadas
177	25	H <sub>O</sub> -2,2	H <sub>O</sub> $\leq$ -2,2
178	21	-2,8 $\pm$ H <sub>O</sub> $\leq$ -6,75	-2,8 $\pm$ H <sub>O</sub> $\leq$ -7,20
179	3	6 meses referidos	6 meses referidos (véase 2.5.5)
179	8	repercutir en el curso	repercutir sobre el curso
179	23	de onda seleccionadas	de onda seleccionadas (véase 2.5.5)
184	17	período definido	período estacionario definido
185	5	590 m $\mu$	580 m $\mu$
185	10	para este máximo	de este máximo
186	15	semajanzas	semejanzas
186	30	el constituido	el constituido, por ejemplo
189	3	de manera apreciable	de manera tan apreciable
190	5	por transiciones quinonhidrazónicas	por las transiciones azoicas-quinonhidrazónicas
190	6	transiciones	interconversiones
192	9	también acerca del	también sobre el
193	29	( 5 ml)	( $\sim$ 5 ml)
194	26	(0,25-1M ClO <sub>4</sub> H)	(1,5-2M ClO <sub>4</sub> H)
196	1	estrado de fijación	estrato de fijación
201	3	fuertemente coloreada	intensamente coloreada
Fig. 36		$<1,25 \cdot 10^{-5}$	$<1,25 \cdot 10^{-5}$

<u>Página</u>	<u>Línea</u>	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
205	27	no muestra síntoma	no muestran síntoma
216	27	se extendió por	se extendió por
218	22	preferentemente en la	preferentemente en las proximidades de la
218	27	achataamiento de	achataamiento de la forma de
219	22	de magnitud menor	de magnitud comparativamente menor
220	18	repercute	repercute
223	15	acidez que cada	acidez correspondiente a cada
227	21	adicional de la	adicional sobre la
229	25	prestado atención	prestando atención
235	7	variación del	variación en el
242	8	$H_o \geq -2,5$	$H_o \leq -2,5$
250	7	batocrómicos-hipsocrómicos	hipercrómicos-hipocrómicos
260	17	$H_o > 0$	$H_o < 0$
260	19	apreciable sobre	apreciable (2.5.4.5) sobre
260	23	ontenidos	obtenidos
260	25	distintas del	distintas de soluciones del
273	20	distintos de	distintos, según los casos, de
273	31	Cohen	Fischer
284	7	"sensibilization"	"sensitization"
288	41	of reagents	of the reagent